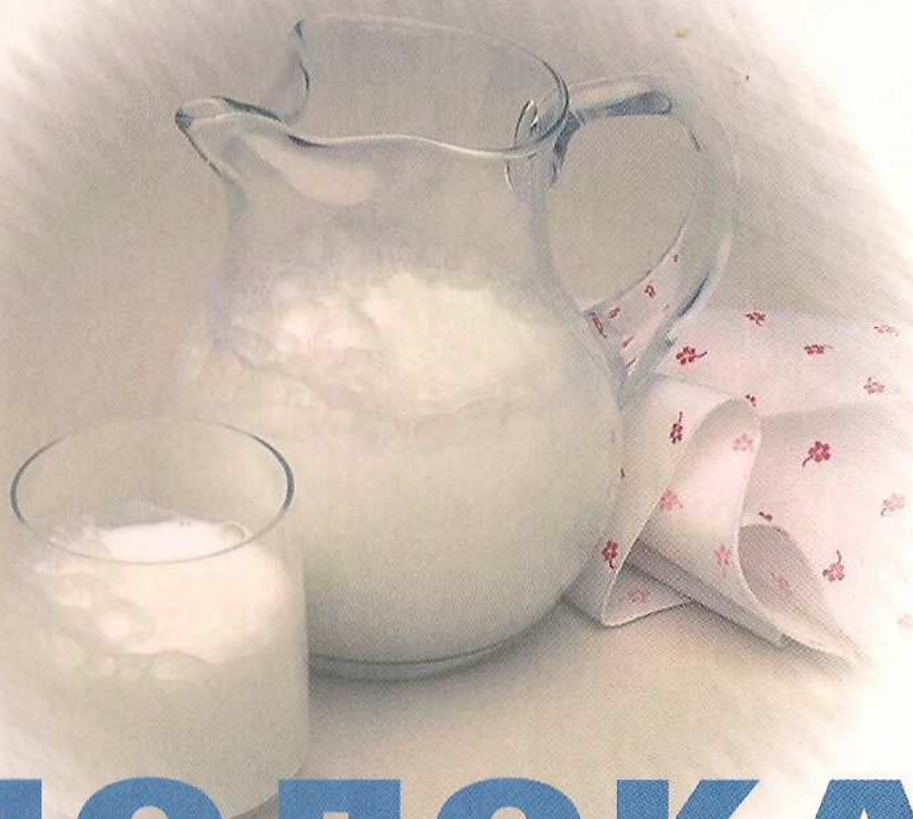


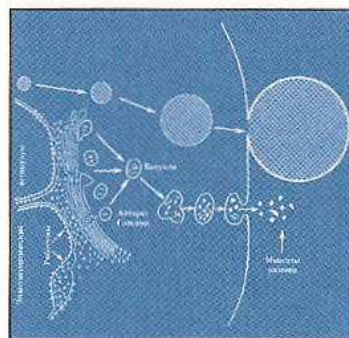


К. К. Горбатова

ХИМИЯ И ФИЗИКА



МОЛОКА



К. К. Горбатова

ХИМИЯ И ФИЗИКА МОЛОКА

Допущено Министерством образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология молока и молочных продуктов» направления подготовки дипломированных специалистов «Технология сырья и продуктов животного происхождения»

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ГИОРД
2004

УДК 637.12.04/07:577.1 (075.8)
ББК 36.95
Г67

Рецензенты: доктор технических наук, проректор по учебной работе, заведующий кафедрой стандартизации, сертификации и управления качеством пищевых продуктов МГУПБ — *Н. И. Дунченко*; доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии молока и молочных продуктов СПбГУНиПТ — *Л. А. Забодалова*.

Горбатова К. К.
Г67 Химия и физика молока: Учебник для вузов. — СПб.: ГИОРД, 2004. — 288 с.: ил.

ISBN 5-901065-55-7

Рассмотрены химический состав, свойства составных частей молока, их синтез в клетках молочной железы. Изложены химические, физические, органолептические и технологические свойства молока, их изменения в процессе хранения и технологической обработки при производстве кисломолочных продуктов, сыров, масла и молочных консервов.

Книга предназначена для студентов вузов специальности 271100 «Технология молока и молочных продуктов», а также для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся по молочному делу.

УДК 637.12.04/07:577.1 (075.8)
ББК 36.95

ISBN 5-901065-55-7

© К. К. Горбатова, 2003
© ЗАО ГИОРД, 2003

От автора

Последнее издание учебника «Химия и физика молока и молочных продуктов» было сделано проф. Я. С. Зайковским в 1950 г. В 1979 г. была переведена с немецкого языка книга А. Тёпела «Химия и физика молока» (написанная им в 1976 г.). Вместе с тем несколько аналогичных учебников, но под другим названием — «Биохимия молока и молочных продуктов» — было издано проф. Г. С. Иниховым в 50...60-е годы, а также учебное пособие, написанное самим автором в 1984 г.

Вполне очевидно, что материал всех перечисленных книг при современных успехах в развитии химии и физики молока, позволивших разработать новые направления переработки молока, способствующих повышению пищевой ценности, вкусовых достоинств и безопасности молочных продуктов, явно устарел.

При издании настоящего учебника был использован материал монографии «Физико-химические и биохимические основы производства молочных продуктов», написанного автором в 2002 г.

Главы учебника даны в соответствии с примерной учебной программой дисциплины «Химия и физика молока» для высших учебных заведений по специальности 271100 — «Технология молока и молочных продуктов», утвержденной Департаментом образовательных программ и стандартов профессионального образования 12 апреля 2001 г.

Курс «Химия и физика молока» должен изучаться студентами после освоения ими основ неорганической, органической, коллоидной, физической и биологической химии. В свою очередь материал, излагаемый в химии и физике молока, должен служить основой для изучения последующих специальных дисциплин (общей технологии обработки молока, теххимического контроля и микробиологии молока и молочных продуктов).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	8
ГЛАВА 1. МОЛОКО И ЕГО СОСТАВ	18
Химический состав коровьего молока	18
Влияние различных факторов на химический состав молока	21
Образование молока	30
Строение секреторной ткани и клеток молочной железы	31
Биосинтез составных частей молока	32
Формирование минерального состава и антибактериальных факторов молока	38
Молоко других млекопитающих	43
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА	50
Вода	50
Белки молока	54
Современная номенклатура и характеристика белков	54
Казеин — основной белок молока	59
Сывороточные белки	67
Небелковые азотистые вещества	74
Липиды молока	76
Молочный жир	77
Фосфолипиды, стерины; состав и значение	87
Углеводы	93
Лактоза — главный углевод молока	93
Другие углеводы молока	96
Минеральные вещества молока	98
Макроэлементы	99
Микроэлементы	102

Биологически активные соединения молока	104
Ферменты	105
Витамины	120
Гормоны	128
Газы	131
Посторонние вещества и пути их попадания в молоко	132

ГЛАВА 3. МОЛОКО КАК ПОЛИДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА	148
Коллоидная система молока	149
Эмульсия молочного жира в воде	160
Молочная сыворотка как истинный раствор	166

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ, ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА	170
Химические и физические свойства молока	171
Кислотность и буферная емкость	172
Окислительно-восстановительный потенциал	177
Плотность	179
Вязкость и поверхностное натяжение	180
Осмотическое давление и температура замерзания	181
Электропроводность и теплофизические свойства	183
Органолептические свойства	184
Технологические свойства молока	185

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОКА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ	190
Изменение молока при хранении и охлаждении	191
Изменение молока при замораживании	196
Изменение составных частей молока при механическом воздействии	199
Изменения составных частей и свойств молока при тепловой обработке	205
Изменение молока при сгущении и сушке	218

ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ	223
--	------------

Брожение молочного сахара	224
Молочнокислые и другие виды брожения	225
Роль продуктов брожения в формировании вкуса, аромата и консистенции молочных продуктов	234
Гидролиз белков и изменение аминокислот	245
Распад белков	245
Образование вкусовых и ароматических веществ	252
Изменения молочного жира и фосфолипидов	256
Гидролиз липидов	257
Окисление липидов и порча молочных продуктов	260

Библиографический список	271
Алфавитно-предметный указатель	272
Указатель латинских названий микроорганизмов	280

Введение

Этапы и перспективы развития химии и физики молока. Роль отечественных ученых в развитии химии и физики молока. Химия, физика (и биохимия) молока как наука была создана в 20...30 годы XX в. профессором Г. С. Иниховым и профессором Я. С. Зайковским и продолжена другими учеными (П. Ф. Дьяченко, А. И. Овчинниковым, А. П. Белоусовым, И. И. Климовским и др.)



Г. С. Инихов

Георгий Сергеевич Инихов (1886–1969 гг.). Профессор Г. С. Инихов почти 60 лет жизни посвятил становлению отечественной школы химии и биохимии молока и молочных продуктов.

Г. С. Инихов в 1910 г. закончил физико-математический факультет Петербургского университета. Еще со студенческих времен он связал свою судьбу с молочной промышленностью — его дипломная работа на тему «Химический состав и свойства молока ярославских коров» была удостоена дипломом I степени.

По окончании университета Георгий Сергеевич уехал в город Курган — крупный маслодельный центр Западной Сибири, где стал заведовать молочно-испытательной лабораторией.

Здесь он изучал физико-химические числа молочного жира и влияние на них различных факторов, разработал методику контроля содержания влаги в масле.

В 1916 г. он был приглашен в Вологодский молочно-хозяйственный институт* на должность заведующего опытной биохимической станцией, вскоре его избрали профессором кафедры «Биохимия молока и молочных продуктов», а затем — в 1924 г. (по 1930 г.) — ректором института.

В 1917 г. Г. С. Инихов разработал способ выработки сычужного фермента, который до этого ввозили из-за границы, позже по его плану в Москве был построен сычужный завод. Он много времени посвятил изучению механизма действия сычужного фермента на казеин молока и влиянию на его активность температуры, солей кальция, кислотности молока и других факторов. К этому времени Георгий Сергеевич становится известным специалистом в области биохимии молока и молочных продуктов.

В 1922–1924 гг. им были написаны и изданы первые в мире учебники «Химия молока и молочных продуктов» (для вузов) и «Анализ молока и молочных продуктов». В 1934 г. им была издана «Биохимия молока» для пищевых вузов и в 1956 г. — для вузов молочной промышленности. «Биохимия молока и молочных продуктов» для техникумов была им издана в 1935 г. (и переиздана в 1951, 1962 и в 1970 г.). Совместно с Н. П. Брио он написал справочное руководство «Методы анализа молока и молочных продуктов». По его учебникам тогда обучались тысячи студентов всей страны и по ним училось не одно поколение специалистов молочной промышленности.

В 1930 г. Г. С. Инихов возглавляет научную работу Всесоюзного научно-исследовательского института молочной промышленности и продолжает вести активную педагогическую деятельность — заведует кафедрой и читает курс «Биохимия молока» в Московском институте инженеров молочной промышленности. С 1941 по 1952 г. Г. С. Инихов заведует кафедрой органической химии и химии молока в Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности, где до 1965 г. продолжает читать курс «Биохимия молока».

Г. С. Инихов участвовал во многих съездах и конференциях молочной промышленности, был членом Национального комитета СССР по молочному делу, а также ученых советов ряда институтов.

* Вологодский институт был первым высшим учебным заведением в нашей стране, готовившим специалистов для молочной промышленности и занимающийся научно-исследовательской работой; в нем работали наряду с Г. Н. Иниховым видные ученые нашей страны — Я. С. Зайковский, Г. А. Кук, С. А. Королев, М. М. Казанский, А. И. Чеботарев, Л. В. Черкулаева и др.

Януш Станиславович Зайковский (1887–1952 гг.). Профессор Я. С. Зайковский — крупный ученый и талантливый педагог; 40 лет жизни отдал служению молочной промышленности и сельскому хозяйству.



Я. С. Зайковский

Я. С. Зайковский в 1912 г. окончил химико-технологический факультет Львовского политехнического института и поступил на работу в Агрономическую академию ассистентом кафедры общей химии. В 1914 г. ему была присуждена ученая степень доктора химических наук.

Свою научно-исследовательскую деятельность он начал в 1918 г. на опытной биохимической станции Вологодского молочно-хозяйственного института. Здесь же в 1921 г. он избирается профессором кафедры аналитической химии. Всю свою творческую энергию он направляет на исследование характера влияния химозина (сычужного фермента) на белки молока.

В 1924 г. Я. С. Зайковский перешел на работу в Ленинградский сельскохозяйственный институт. В Детско-Сельской зоотехнической опытной станции им изучается минеральный обмен в организме сельскохозяйственных животных.

В 1925 г. он был утвержден профессором неорганической химии Омского института сельского хозяйства и лесоводства. Организованная им зоотехническая лаборатория проводила огромную работу по изучению кормов и их влиянию на состав молока. В 1930 г. она реорганизуется в кафедру биохимии и химии молока, которую он возглавлял до последних дней жизни.

За сорок лет научной деятельности в области биохимии и химии молока Я. С. Зайковский опубликовал шестьдесят работ, имеющих важное научное и практическое значение. Большое внимание он уделял изучению состава и свойств казеина молока, разработал собственную теорию (теорию «пены») образования масла, изучил механизм кислотной и сычужной коагуляции казеина при производстве сыров, а также занимался основами производства молочных консервов. Кроме того, им был разработан ряд новых методов исследования молока.

Широкую известность получил труд Я. С. Зайковского — «Химия и физика молока и молочных продуктов», который он переиздавал два раза (в 1938 и 1950 г.). В основу книги он положил материал лек-

ций, которые читал в течение ряда лет студентам факультета молочной промышленности Омского сельскохозяйственного института (ныне Омский государственный аграрный университет).

Павел Федорович Дьяченко (1905–1995 гг.) много лет работал во ВНИМИ, затем в Московском технологическом институте мясной и молочной промышленности (в настоящее время МГУПБ).

За свою долгую жизнь П. Ф. Дьяченко многое сделал в области химии белков молока («Исследование белков молока», 1959 г.; «Теория фосфоамидазного действия сычужного фермента», 1961 г.; «Исследование состава казеинаткальцийфосфатного комплекса молока», 1968 г. и др.). Им разработана технология получения казеинатов, термокальциевого копреципитата и других белковых продуктов, методика определения буферной емкости молока и др. Он один из авторов учебника для вузов «Технология молока и молочных продуктов», 1974 г.

Андрей Игнатьевич Овчинников (1907–1968 гг.) сначала работал в Ленинградском институте инженеров молочной промышленности, затем в Ленинградском институте холодильной промышленности (ныне СПбГУНиПТ). Им написано более 20 научных статей («К вопросу о термической коагуляции казеина», «Упрощенный метод определения кальция в молоке», «Влияние кальция на консистенцию сыра» и др.).

Александр Павлович Белоусов (1900–1989 гг.) плодотворно работал как в области сыроделия, так и маслоделия.

Вершиной его творчества следует считать написание им фундаментальной монографии «Физико-химические процессы в производстве масла сбиванием сливок» (1984 г.).

Ириней Иванович Климовский (1903–1996 гг.). Всю свою любовь и творческую активность отдал сыроделию. Широко известна его монография «Биохимические и микробиологические основы производства сыра» (1966 г.).

Большой вклад в развитие химии и физики молока внесли А. И. Чеботарев (1904–1991 гг.), З. Х. Диланян (1903–1994 гг.), Д. А. Граников (1902–1965 гг.) и Н. Н. Липатов (1923–1994 гг.) и другие ученые.

В настоящее время огромную научно-исследовательскую работу в области химии и физики молока ведут коллективы сотрудников многочисленных вузов (городов Москвы, Санкт-Петербурга, Вологды, Ставрополя, Омска и др.), а также Всероссийского научно-ис-

следовательского института молочной промышленности (ВНИМИ, организованного в 1929 г.), Всероссийского научно-исследовательского института маслodelьной и сыродельной промышленности (ВНИИМС, открытого в 1944 г.) и их филиалов.

Каковы перспективы развития химии и физики молока и молочной промышленности в целом на ближайшие годы начавшегося XXI в.?

Важнейшими направлениями развития отрасли, по мнению директора Всероссийского научно-исследовательского института молочной промышленности В. Д. Харитонов и других ученых, являются:

- повышение качества заготавливаемого сырья за счет повышения культуры производства молока, своевременного его охлаждения, внедрения бактофуговирования, мембранной технологии, предварительной пастеризации и др.;
- совершенствование качества традиционных молочных продуктов и получение продуктов с повышенным сроком хранения (применение веществ, улучшающих внешний вид, вкус и запах продуктов, использование загустителей, стабилизаторов, консервантов, антиоксидантов и др.);
- организация лечебно-профилактического питания населения продуктами, обладающими защитными факторами, повышающими устойчивость организма к воздействию неблагоприятных факторов (обогащение продуктов витамином Е, β -каротином, поливитаминными премиксами, биологически активными добавками, пробиотическими культурами, пребиотиками, в основном, лактулозой, пищевыми волокнами и т. д.);
- производство специализированных молочных продуктов функционального питания грудных детей, школьников, людей пожилого возраста и спортсменов (обогащение продуктов гидролизатами казеина, кальцием, магнием, железом, йодом, селеном, олигосахаридами, таурином, жирными кислотами семейств омега-3 (α -линоленовая, эйкозапентаеновая, докозагексаеновая) и омега-6 (линолевая, γ -линоленовая и арахидоновая), карнитином, нуклеотидами и др.);
- создание новых видов молочных продуктов на основе процессов фракционирования и модификации молочных компонентов с последующим их комбинированием между собой или компонентами немолочного происхождения;
- более широкое использование методов биотехнологии и генной инженерии при создании и усовершенствовании новых молочных продуктов;

- получение с помощью современной биофизической инженерии клонируемых ферментных препаратов, антител и т.д.;
- разработка более рациональных технических приемов термообработки и гомогенизации молока;
- совершенствование методов контроля пищевой безопасности молочных продуктов для жизни и здоровья человека.

Пищевая ценность молока и молочных продуктов. Их роль в питании человека. Среди огромного количества продуктов животного и растительного происхождения наиболее ценными в пищевом отношении являются молоко и молочные продукты. «Между сортами человеческой еды, — писал великий ученый Иван Петрович Павлов, — в исключительном положении находится молоко... Как изумительно выделяется из ряда других сортов *пища, приготовленная самой природой!*»

Высокая пищевая ценность молока заключается в том, что оно содержит все необходимые для человека питательные вещества (белки, липиды, углеводы, минеральные вещества, витамины и пр.) в хорошо сбалансированных соотношениях и в легкоперевариваемой форме.

Как известно, важная роль в питании человека принадлежит животным белкам. Именно с дефицитом полноценных животных белков связано снижение показателей здоровья населения многих стран — его физического и умственного развития, сопротивляемости отрицательным воздействиям, трудоспособности, продолжительности жизни и т.д.

По содержанию незаменимых аминокислот и перевариваемости протеазами в желудочно-кишечном тракте* *белки молока* относятся к белкам высокой биологической ценности. Вместе с тем пищевая ценность казеина несколько ограничена дефицитом серосодержащей аминокислоты цистина (аминокислотный скор метионина в сумме с цистином немного ниже 100%). Однако в сывороточных белках баланс дефицитных серосодержащих и других незаменимых аминокислот лучше, чем в казеине, следовательно, и выше их пищевая ценность. Поэтому добавление молочных белков в виде белковых концентратов к растительным белкам, содержащим недостаточное количество лизина и триптофана, улучшает их аминокислотный состав.

* Перевариваемость казеина и сывороточных белков составляет 96...98%, ЧУБ (показатель чистой утилизации белка) — 65...82%.

Необходимо отметить, что белки молока обладают рядом важных функциональных свойств, позволяющих использовать их концентраты в качестве ценных компонентов разнообразных комбинированных пищевых продуктов. К ним следует отнести их высокую водосвязывающую способность, вязкость, гелеобразование, эмульгирование, пенообразование и ряд других.

К функциональным молочным белкам относятся кислотный казеин, натриевые, калиевые и цитратные казеинаты, копреципитаты, сывороточно-белковые концентраты. Все они широко используются в мясо-молочной, хлебопекарной и других отраслях пищевой промышленности в качестве белковых добавок и стабилизаторов структуры (производство плавленых сыров, сметаны, йогурта, детских молочных продуктов, пудингов, кремов, хлеба, макаронных и мясных изделий). Все это позволяет повысить качество и биологическую ценность традиционных продуктов и создать принципиально новые виды пищевых продуктов.

Вместе с тем при дефиците животных белков сейчас стали широко применять соевые белковые продукты. Комбинированные молочные-белковые продукты с использованием соевой основы (кефир, творог, творожные пасты, различные десерты и др.) рекомендуют для питания диабетикам, больным анемией, туберкулезом, язвой желудка и другими заболеваниями.

В последние годы появляется все больше данных, свидетельствующих о том, что казеин молока является источником целого ряда биологически активных пептидов. К ним относятся гликомакропептиды, отщепляемые от κ -казеина под действием химозина и фосфо-пептиды, получаемые из β - и α_s -казеина во время пищеварения. Они способствуют формированию белковых сгустков высокой степени дисперсности, а также проявляют антигастринную активность, то есть способность угнетать желудочную секрецию (или оказывают противоположный физиологический эффект). Кроме того, по предположению акад. А. М. Уголева и ряда зарубежных исследователей, они могут обладать болеутоляющим, успокаивающим действием.

Определенную ценность в питании человека представляют *молочный жир* и другие липиды молока. Как известно, биологическая ценность жиров определяется содержанием полиненасыщенных жирных кислот, точкой плавления, перевариваемостью, количеством витаминов А, D, E (а также трансизомеров ненасыщенных жирных кислот). По сравнению с животными жирами молочный жир лучше усваива-

ется в организме человека, так как имеет низкую температуру плавления (28...30°C) и находится в тонкодиспергированном виде, его коэффициент перевариваемости составляет 97...99,7%. По сравнению с растительными жирами он содержит сравнительно мало незаменимых жирных кислот. Вместе с тем присутствие в молочном жире дефицитной арахидоновой кислоты, жирных кислот с короткой цепью, а также значительных количеств фосфолипидов, витаминов А, D повышает его пищевую ценность.

В последнее десятилетие в России стало развиваться производство молочных продуктов с комбинированным или смешанным жировым составом (сливочного масла, сметаны, мороженого, сгущенного молока, творога, плавленого сыра и др.), для получения которых используются растительные жиры. Однако качество и безопасность молочных продуктов с комбинированной жировой фазой, изготовленных в нашей стране или ввозимых из-за рубежа не всегда гарантированы. К сожалению, производители в целях экономии выбирают дешевые растительные масла (пальмовое, рапсовое и др.) или заменители молочного жира с высоким содержанием трансизомеров жирных кислот. Поэтому столь необходима разработка точных методов контроля фальсификации молочного жира и определения массовой доли немолочных жиров в продуктах со смешанным жировым составом.

Пищевую ценность молока наряду с белками и молочным жиром обуславливает *лактоза*. Один из компонентов лактозы — глюкоза является источником синтеза резервного углевода организма новорожденного — гликогена, а другой компонент — галактоза — необходим для образования гангликозидов мозга. Необходимо отметить ценные свойства лактозы — способность улучшать всасывание кальция кишечником человека. И, наконец, весьма важна огромная физиологическая роль щелочного производного лактозы — *лактuloзы*, признанной в мире основным пребиотиком, используемым для функционального питания.

Как известно, продукты функционального питания предназначены для восстановления нормальной микрофлоры человека, состоящей из бифидобактерий и лактобактерий, которая способна противостоять заселению кишечника патогенными микроорганизмами. Именно нарушение нормальной микрофлоры кишечника, или дисбактериоз, сопровождаемый выработкой гнилостными микроорганизмами токсичных соединений (фенола, индола, скатола и др.),

приводит к различным заболеваниям и снижению продолжительности жизни человека. Следовательно, использование лактулозы для обогащения молочных продуктов, предназначенных для питания не только детей, но и взрослых поможет решить проблему улучшения здоровья населения нашей страны.

Пищевая ценность молока и молочных продуктов в значительной степени заключается в высоком содержании в них *кальция* (в молоке оно составляет 120 мг%, твороге — 150, в твердых сырах — 850...1100 мг%).

Кальций является важным компонентом костной ткани и зубов человека, составляющим около 99% всего поступающего кальция. Остальное его количество находится в составе клеточных и тканевых жидкостей, которое необходимо для свертывания крови, механизма мышечных сокращений, работы ферментов и т. д. При недостаточном поступлении кальция в организм человека у детей разрушаются зубы и наступает рахит, у взрослых — остеопороз (демнерализация костной ткани).

В коровьем молоке кальций хорошо сбалансирован с фосфором, их соотношение составляет 1 : 1...1,3 : 1 (в твороге и сыре — 1 : 1,5...1 : 2). Для взрослых институт питания РАМН рекомендует их соотношение в пище равное 1 : 1,5, для детей — 2,3 : 1.

Как правило, поступающий с пищей кальций почти нерастворим в воде и плохо всасывается тонким кишечником. Исключение составляет кальций в составе молока и молочных продуктов, так как на процессы его абсорбции и усвоения положительно влияет лактоза, а также содержание его в составе фосфопептидов, образующихся при протеолитическом расщеплении казеина. Таким образом, главная часть кальция (около 75%) в диете покрывается именно за счет молока, творога и сыров.

Вместе с тем молоко сравнительно бедно магнием и микроэлементами — железом, иодом, селеном (иногда — цинком), что может привести к нарушению работы сердечных мышц, анемии, физической и умственной отсталости детей, а также к сердечно-сосудистым заболеваниям и иммунодефициту. В настоящее время делаются попытки вносить в молоко кальций (до уровня 150...180 мг%), а также железо, иод и селен.

Молоко и молочные продукты являются источником поступления в организм многих *витаминов*. Так, 50...70% потребности человека в рибофлавине и 20...70% в цианкобаламине удовлетворяется за

счет молока и кисломолочных продуктов, а сливочное масло и сыры являются основным поставщиком витаминов А и D.

Таким образом, пищевая ценность молока бесспорна и оно должно являться незаменимым продуктом питания человека во все периоды его жизни. Весьма велика роль в питании и различных молочных продуктов — кисломолочных напитков (простокваши, йогурта, кефира и др.), творога, сметаны, сыров, масла и пр.

Физиологические нормы потребления молока и молочных продуктов (в пересчете на молоко), рекомендуемые Институтом питания РАМН, составляют 1090 г в сутки и 392 кг в год.

По данным Департамента пищевой и перерабатывающей промышленности Минсельхоза РФ, фактическое потребление молока и молочных продуктов за последние годы резко снизилось. Так, если в 1990 г. оно составляло 386 кг в год, то в 1999 г. — 206 кг или около 53% к рекомендуемой норме. В 2000...2002 гг. производство молока на душу населения несколько выросло и составило 222...228 кг. По прогнозам Министерства сельского хозяйства России в 2005 г. оно должно составить 270...310 кг, в 2010 г. — 343...386 кг.

ГЛАВА 1. МОЛОКО И ЕГО СОСТАВ

Молоко — биологическая жидкость, образующаяся в молочной железе млекопитающих и предназначенная для вскармливания детеныша и предохранения его от инфекций в начальный период жизни. Это чувствительная многокомпонентная сбалансированная система, обладающая высокими питательными, иммунологическими и бактерицидными свойствами и изменяющая свое состояние при воздействии различных факторов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОРОВЬЕГО МОЛОКА

В состав молока всех млекопитающих входят белки, липиды, углеводы, минеральные вещества, ферменты, витамины, гормоны и ряд других компонентов. Однако количественный и качественный состав молока разных представителей млекопитающих может сильно различаться. Он определяется видом млекопитающего, зависит от скорости роста детеныша, длительности периода вскармливания молоком, температуры окружающей среды и других факторов.

Средний химический состав молока, поступающего в настоящее время на предприятия молочной промышленности, представлен на рис. 1.1.

На рис. 1.1 даны как истинные составные части, синтезируемые в процессе нормального обмена веществ при секреции молока, так и неистинные (посторонние, или чужеродные) компоненты, которые появились в молоке совсем недавно — 30...40 лет тому назад. Появление в молоке чужеродных веществ вызвано использованием новых методов лечения животных (антибиотики, гормональные препараты и др.), химизацией сельского хозяйства (пестициды, нитраты и нитриты),

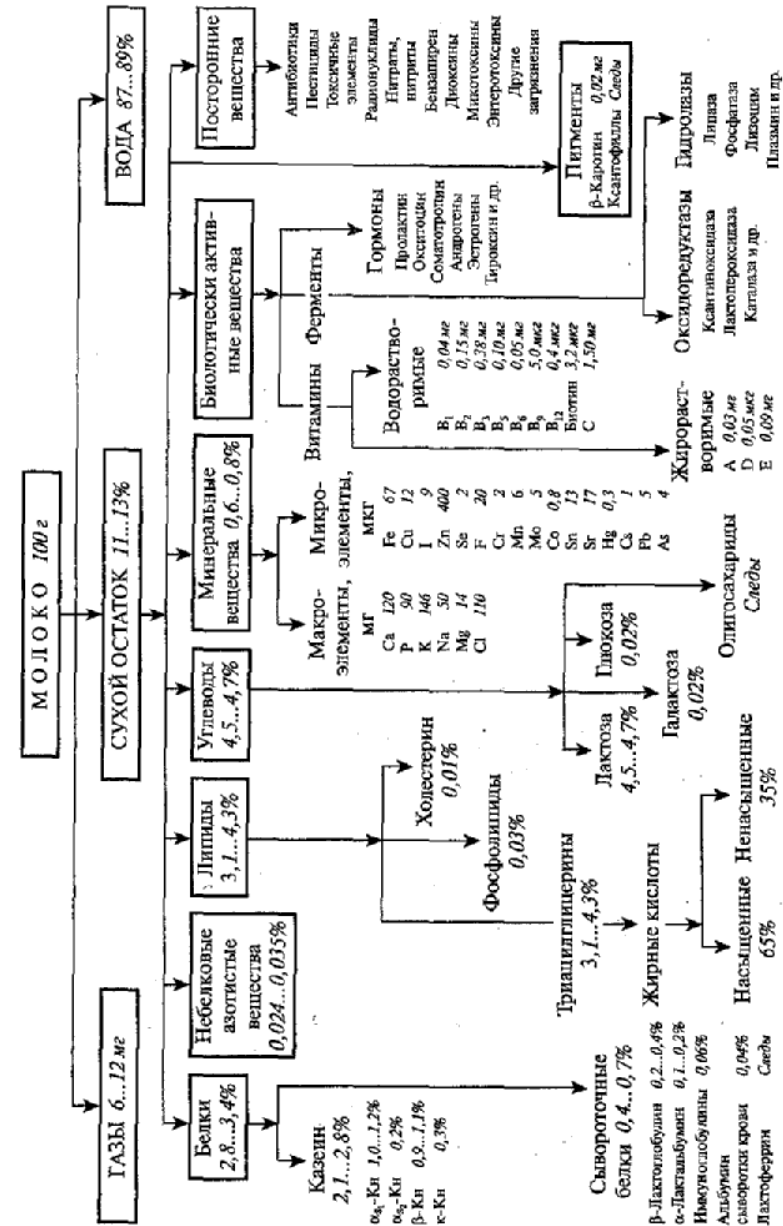


Рис. 1.1. Химический состав коровьего молока

а также загрязнением окружающей среды различными выбросами (токсичные элементы, радионуклиды, бенз(а)пирен, диоксиды и др.). Мы их будем подробно рассматривать в гл. 2. К сожалению, список чужеродных компонентов молока все время пополняется, правда в настоящее время разработаны методы их контроля и установлены предельно допустимые концентрации (ПДК).

Как видно из рис. 1.1, наибольший удельный вес (более 85%) в молоке занимает вода, а на остальные компоненты (белки, липиды, углеводы, минеральные вещества и др.), входящие в состав *сухого вещества или сухого остатка*, приходится лишь 11...13%. Однако количество отдельных компонентов сухого остатка молока подвержено колебаниям.

Диапазон колебаний всех компонентов сухого остатка молока находится в тесной связи с величиной их частиц — они колеблются тем меньше, чем более тонко распределены в плазме (табл. 1.1).

Таблица 1.1. Колебания основных компонентов сухого остатка

Компонент	Диаметр частиц, нм	Диапазон колебаний, %
Молочный жир	500...10 000	3,1...4,3
Казеин	50...300	2,1...2,8
β -Лактоглобулин	25...50	0,2...0,4
α -Лактальбумин	15...20	0,1...0,2
Молочный сахар	1...1,5	4,5...4,7
Минеральные вещества	< 1	0,6...0,8

Кроме того, содержание основных компонентов сухого остатка взаимосвязано (подробнее см. гл. 3). Так, количество кальция и фосфора коррелирует с содержанием казеина, количество хлора зависит от концентрации лактозы, а последняя — от содержания α -лактальбумина и т.д.

Содержание сухого остатка молока определяют методом высушивания навески молока при $(102 \pm 2)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. В настоящее время чаще проверяют количество *сухого обезжиренного остатка молока (СОМО)*.

Содержание СОМО — величина более постоянная, чем содержание сухого остатка, и составляет 8...9%. СОМО является наиболее ценной составной частью молока — при производстве большин-

ства молочных продуктов (за исключением продуктов с высоким содержанием жира, для которых важен весь сухой остаток) стремятся к максимальному его сохранению. Его содержание контролируют с помощью приборов («Лактан», «Милко-Скан» и др.) или вычитают из величины сухого остатка количество жира. По величине СОМО судят о натуральности молока — оно должно быть не ниже 8% (в некоторых странах оно может быть выше).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОЛОКА

Как мы уже отметили, содержание отдельных компонентов в молоке непостоянно. Оно изменяется под влиянием так называемых зоотехнических факторов — периода лактации, породы, возраста, рационов кормления, условий содержания и доения, состояния здоровья животных и др. Под влиянием этих факторов меняются физико-химические, органолептические, а также технологические свойства молока — термоустойчивость, скорость сычужного свертывания, состав и размер жировых шариков, мицелл казеина и пр.

Следовательно, выход и качество молочных продуктов (сыра, масла и др.), определяемые составом молока, структурой и свойствами его компонентов, находятся в большой зависимости от зоотехнических факторов. В некоторых случаях изменения состава и свойств сырого молока под влиянием физиологического состояния животных, кормов и других факторов настолько значительны, что оно становится непригодным к переработке в молочные продукты. Примером этого могут служить молозиво, стародойное молоко, молоко, полученное от больных (маститом, лейкозом, кетозом и другими заболеваниями) животных, а также молоко с резко выраженными кормовыми и другими посторонними привкусами и запахами и т.д.

Кроме того, при хранении и переработке молока происходят изменения состава и свойств его составных частей. Поэтому в процессе производства молочных продуктов необходимо учитывать характер их изменений под воздействием механической, тепловой и других видов технологической обработки.

Период лактации. Процесс образования и выделения молока из молочной железы, называемый *лактацией*, у коров в среднем составляет 305 дней, то есть около 10 мес. В нем различают три периода (стадии): *молозивный* (продолжительностью 7...10 дней после отела),

период выделения *нормального* или зрелого молока (285...277 дней) и период отделения *стародойного* молока, или молока запускового периода (7...15 дней перед окончанием лактации).

Молозиво и стародойное молоко считают аномальным молоком, так как резкое изменение физиологического состояния животного в начале и конце стадии лактации сопровождается образованием секрета, состав, физико-химические, органолептические и технологические свойства которого значительно отличаются от этих же показателей нормального молока. Так, по данным Я. С. Зайковского, Г. С. Инихова, К. Д. Буткуса, А. Г. Храмова и других в молозиве (колоструме) по сравнению с молоком содержится в 3...5 раз больше белков (60...80% которых составляют сывороточные белки, главным образом иммуноглобулины), почти в 1,5 раза больше жира и минеральных веществ, но меньше лактозы (табл. 1.2). Кроме того, в нем содержится больше, чем в обычном молоке, фосфолипидов (в 3...5 раз), каротина (в 3,5...4 раза), витаминов (А, Е, D, В₂, С и др.), макро- и микроэлементов (Са, Mg, Р, Fe, Cu, Zn, Со и др.), ферментов (каталазы, лактопероксидазы, ксантиноксидазы и др.), лизоцима, лактоферрина, лейкоцитов (нейтрофилов) и других защитных факторов, предохраняющих организм теленка от заболеваний и отравлений. В первый день лактации кислотность молозива достигает 40...50°Т, плотность 1037...1040 кг/м³, вязкость $25 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Оно имеет интенсивно желтый или желтовато-бурый цвет, горький или солоноватый вкус, специфический запах, густую, вязкую консистенцию.

Таблица 1.2. Состав молозива

Удой после отела	Массовая доля, %						Кислотность, °Т	Плотность, кг/м³
	белков			лактозы	жира	минеральных веществ		
	всего	в том числе						
		казеина	сывороточных					
1-й	14,92	5,13	8,32	4,00	6,25	1,01	53,3	1039,7
2-й	9,90	4,10	4,75	4,29	5,68	0,96	41,6	1038,7
3-й	6,64	3,44	2,33	4,51	5,48	0,83	41,6	1038,4
4-й	5,85	3,47	1,73	4,75	5,16	0,87	36,9	1036,0
5-й	4,96	3,07	0,79	4,67	4,91	0,82	32,0	1036,9
10-й	4,54	3,19	0,63	4,80	4,66	0,80	27,9	1033,5
20-й	4,02	2,97	0,55	4,73	4,24	0,71	22,4	1032,2
30-й	3,55	2,47	0,46	4,62	3,87	0,77	19,5	1029,8

Стародойное молоко характеризуется повышенным количеством лейкоцитов (лимфоцитов), жира, белков, ферментов (липазы и др.), уменьшенным содержанием минеральных веществ и лактозы. Его плотность составляет около 1032 кг/м³, кислотность снижается до 14...16°Т, а иногда до 9...12°Т, вкус из-за повышенного количества свободных жирных кислот (образующихся при гидролизе жира) и хлоридов становится горьковато-солоноватым.

Отличие технологических свойств молозива и стародойного молока от свойств нормального молока заключается в следующем. Молозиво имеет мелкие шарики жира и измененный состав жира: по сравнению с жиром молока жир молозива содержит больше кислот группы С₁₈ и меньше кислот С₄...С₁₂, поэтому имеет более высокую температуру плавления и застывания и т.д. Вследствие наличия большого количества термолабильных сывороточных белков оно свертывается при нагревании. Стародойное молоко содержит мелкие шарики жира и мицеллы казеина, казеин отличается повышенным содержанием γ-фракции. Молозиво и стародойное молоко медленно свертываются сычужным ферментом и являются плохой средой для развития молочнокислых бактерий. Продукты, изготовленные из молока с примесью молозива и стародойного молока, быстро портятся и имеют неприятный вкус. Согласно требованиям ГОСТ 13264-88 молоко, полученное в первые и последние семь дней стадии лактации, не подлежит приемке и переработке.

В настоящее время А. Г. Храмов и другие исследователи заинтересовались защитными веществами (антибактериальными факторами) коровьего молозива. Они считают, что молозиво полезно не только новорожденным телятам, но и детям, ослабленным больным и пожилым людям. По-видимому, целесообразно извлекать из молозива иммуноглобулины и молочный жир с целью получения специальных лечебных препаратов* и диетических продуктов для питания детей, спортсменов и больных туберкулезом, язвой желудка и диабетом.

Химический состав и свойства молока в течение лактации при полноценных рационах кормления и нормальных условиях содержания животных изменяются незначительно. Минимальное содержание жира и белка в молоке, как правило, наблюдается в первом и втором месяцах лактации, которые характеризуются максимальным удоем. Затем по ходу лактации с понижением удоев содержание этих ком-

* В Новой Зеландии уже выпущен препарат «Колострум», обладающий защитными свойствами и содержащий факторы роста.

понентов в молоке постепенно возрастает. Количество молочного сахара и минеральных веществ в течение лактации практически не изменяется. Кислотность молока несколько повышается в начале лактации и уменьшается в последние месяцы лактации.

Порода и возраст животного. Считают, что порода и возраст животных определяют молочную продуктивность, состав молока (содержание казеина, жира, лактозы, минеральных веществ и др.), его физико-химические и технологические свойства (кислотность, плотность, сычужную свертываемость, термоустойчивость, фракционный состав и размер мицелл казеина, диаметр жировых шариков и т.д.).

Вместе с тем влияние породы на состав и свойства молока во многом зависит от географической зоны разведения животных, а также от рационов кормления и состояния их здоровья. Современных сведений о показателях молока различных пород животных очень мало и они часто противоречивы. Имеются лишь разрозненные данные по использованию молока разных пород в сыроделии и маслоделии. Так, всеми признано, что доминирующая в России черно-пестрая порода дает молоко низкой сыропригодности. По данным различных исследователей, содержание в таком молоке белка составляет 3,03...3,35%, казеина — 2,14...2,61% (в том числе на количество γ -казеина приходится 9...15%), количество кальция — 117 мг%, продолжительность сычужного свертывания — 30...39 мин. Поэтому для сыродельных районов рекомендуется разведение коров ярославской, костромской, айрширской, бурой швицкой и джерсейской пород, дающих молоко с содержанием белка 3,2...3,5% и выше и количеством кальция — 123...135 мг% и более.

Для маслоделия рекомендуется молоко костромской, симментальной, холмогорской и других пород.

Молочная продуктивность, состав и технологические свойства молока изменяются с возрастом коров. Удой и содержание жира в молоке повышаются до шестого отела, а затем медленно снижаются.

Коровы среднего возраста (4...6 лактаций) продуцируют молоко лучшего химического состава и с высокими технологическими свойствами, а также более биологически полноценное по сравнению с молоком коров молодого (две лактации) и старшего (десять лактаций) возраста (данные Н. В. Барабанщикова и других исследователей).

Рацион кормления. Режим и условия кормления влияют определенным образом на синтез молока и, следовательно, на продуктивность животных и состав молока. Однако у нормально упитанных ко-

ров при полноценном рационе кормления те или иные корма не могут быть причиной значительных изменений состава молока. Только неполноценное, одностороннее кормление при недостатке (реже избытке) протеина, углеводов, минеральных веществ и витаминов приводит к резкому снижению продуктивности и изменению состава, а также физико-химических свойств молока.

Совершенно бесспорно влияние отдельных видов кормов и режимов кормления на вкус молока. Известно, что вкус молока ухудшается при скармливании коровам больших количеств продуктов технических производств и некоторых видов кормов, пастбы на пастбищах, засоренных некоторыми травами и сорняками, а также при нарушении в рационах соотношения между отдельными видами кормов. В результате молоко приобретает кормовой, чесночный, коровий, горький и другие привкусы.

Кормовые привкусы являются наиболее распространенными пороками вкуса и запаха молока, особенно зимой и весной. Они возникают при скармливании животным больших количеств силоса, кормовой свеклы, капусты, некоторых видов сена, зеленой ржи и т.д.

Многие летучие соединения кормов — эфиры, спирты, альдегиды и кетоны, обладающие специфическим вкусом и запахом, легко и быстро выделяются в рубце жвачных, вместе со жвачкой отрыгиваются коровой, попадают в легкие, затем в кровь и молочную железу. Их привкусы и запахи могут появиться в молоке через 20...30 мин после дачи кормов.

Некоторые соединения содержатся в кормах в связанной форме, высвобождаются только при пищеварении и поэтому медленнее (в течение 1...3 ч) всасываются в кровь и поступают в молоко.

Интенсивность кормовых привкусов обычно уменьшается через 2,5...4 ч после кормления, так как кровь реабсорбирует пахучие вещества из молока.

Химические соединения, ответственные за те или иные кормовые привкусы молока, пока точно не установлены. Большинство исследователей считает, что кормовые привкусы молока обуславливают главным образом метил- и диметилсульфид, кетоны — ацетон, бутанон, и спирты — изопропанол, этанол и пропанол (рис. 1.2). Кроме них в молоке с кормовыми привкусами можно обнаружить эфиры и альдегиды.

Коровий (хлевный) привкус обусловлен повышением в молоке концентрации кетоновых тел — ацетона, ацетоуксусной и β -оксимасляной кислот.

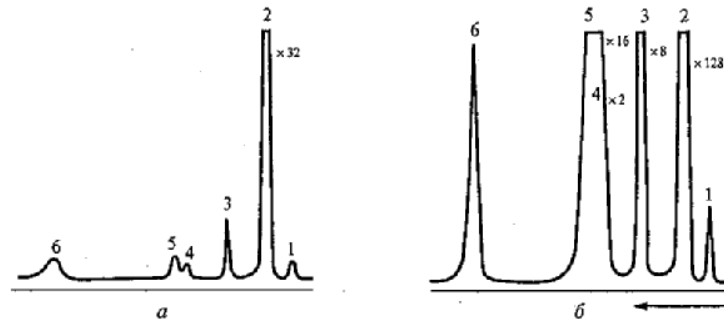


Рис. 1.2. Хроматограмма летучих веществ сырого молока (по Гордону, Моргану):

a — без кормовых привкусов; *b* — с кормовыми привкусами; 1 — диметилсульфид; 2 — ацетон; 3 — бутан-2-ол; 4 — изопропанол; 5 — этанол; 6 — пропанол

Кетонные тела накапливаются в крови животных, больных кетозом (ацетонемией), или же попадают через органы дыхания здоровых животных из воздуха скотного двора. Причина возникновения кетоза — обильное скармливание животным кормов, богатых белком и жиром, силоса и сенажа, содержащих масляную кислоту, а также при недостатке в рационе легкоусвояемых углеводов.

К мерам предупреждения возникновения в молоке кормового, коровьего и других привкусов физиологического происхождения относятся: правильное составление рационов и подбор кормов, исключение применения некачественного корма, сена, содержащего более 10% растений, обладающих специфическим вкусом и запахом, соблюдение правил кормления (скармливание кормов за 2...4 ч до доения, а силоса, барды, мелассы — после доения, удаление из скотного двора неиспользованного корма и т.д.), улучшение культурных пастбищ, вентиляция помещений скотного двора и т.п. (З. С. Зобкова, В. П. Шидловская).

Изменение технологических свойств молока и качества вырабатываемых из него молочных продуктов наблюдается при нарушении рекомендуемых норм максимального скармливания молочным животным концентрированных, сочных и других видов кормов.

Скармливание животным больших количеств льняных и подсолнечниковых жмыхов обычно приводит к повышению в молочном жире содержания жирных кислот группы C_{18} и особенно ненасыщен-

ных. Жир приобретает мягкую, мажущуюся консистенцию, имеет пониженную температуру плавления. Масло, выработанное из молока, полученного от этих животных, имеет низкое качество, нестойко при хранении. При скармливании высоких количеств углеводистых кормов (кормовая и сахарная свекла, картофель и др.), в молочном жире повышается содержание насыщенных жирных кислот группы $C_4...C_{12}$, масло приобретает твердую и крошливую консистенцию.

Если коровам дают в больших количествах корма, бедные солями кальция (барда, картофель, кислый жом, пивная дробина, силос, жмыхи и т.д.), то может образоваться так называемое сычужно-вялое молоко, малопригодное для переработки на сыр. Недостаток в рационе солей кальция и витамина D приводит к заболеванию животных остеомалацией, а также к снижению в молоке содержания кальция и повышению его кислотности. Полученный из такого молока сыр имеет ломкую, несвязную, крошливую консистенцию. Введение в рацион концентратов витамина D, минеральных добавок и солей микроэлементов (меди, марганца, цинка, кобальта и др.) положительно влияет на состав и технологические свойства молока.

Состояние здоровья. Состояние здоровья животных значительно влияет на продуктивность и качество молока. При заболевании животных (туберкулезом, бруцеллезом, ящуром, лейкозом, маститом и др.) могут резко изменяться состав, физико-химические, органолептические и технологические свойства молока.

В молоке коров, больных туберкулезом легких в начальной стадии, повышается содержание жира, снижаются количество белка и кислотность молока, увеличивается вязкость. В дальнейшем резко уменьшается содержание лактозы, жира, увеличивается содержание белка (за счет повышения количества сыровоточных белков), кислотность понижается до 7°Т, молоко приобретает мыльный и соленый привкусы, зеленовато-желтый цвет.

При бруцеллезе и сибирской язве (без клинических признаков заболевания) состав молока, его органолептические и физико-химические показатели изменяются незначительно. Заболевание ящуром вызывает резкое повышение содержания жира, незначительно — белка и количества лейкоцитов.

В молоке, полученном от коров, подозрительных по заболеванию лейкозом, увеличивается содержание жира и уменьшается количество казеина, β -лактоглобулина и молочного сахара. Оно содержит повышенное количество лейкоцитов и микроорганизмов. Примесь

такого молока нарушает технологические и микробиологические процессы при выработке сыра.

В последние годы появились малоизвестные инфекционные заболевания крупного рогатого скота — листериоз, лептоспироз, иерсиниоз и др.

Значительное место среди заболеваний животных занимает мастит. Молоко коров, больных маститом, изменяется в зависимости от глубины и характера заболевания (различают маститы серозные, катаральные, гнойные и др.). Мастит — воспаление тканей вымени (в основном инфекционного происхождения и вызванное нарушением технологии машинного доения), сопровождающееся снижением молочной продуктивности, изменением состава и свойств молока.

Любые формы мастита (с клиническими признаками и скрытые) неблагоприятно сказываются на составе, физико-химических свойствах и санитарно-гигиенических показателях молока (К. Д. Буткус, В. М. Карташова, А. И. Ивашура и др.). Так, в молоке понижается содержание сухих веществ (до 10,8%) вследствие уменьшения количества лактозы, жира, казеина, кальция, магния, калия, а содержание хлоридов, натрия и сывороточных белков возрастает (рис. 1.3). Меняется жирнокислотный состав триглицеридов жира и оболочек жировых шариков, уменьшаются размеры мицелл казеина с одновременным повышением в молоке содержания фракции γ -казеина, падает содержание витаминов (B_1 , B_2 и C) и т.д. Молоко содержит повышенное количество бактерий (патогенных стафилококков и стрептококков — *Staph. aureus*, *Staph. epidermidis*, *Str. agalactiae*, *Str. dysagalactiae* и др.), соматических клеток (лейкоцитов), а также высокую активность ферментов (редуктаз, каталазы,

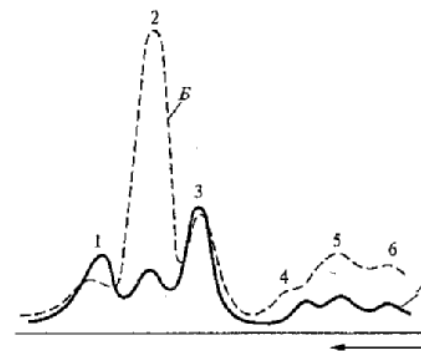


Рис. 1.3. Денситометрические кривые сывороточных белков молока после электрофореза в полиакриламидном геле при pH 8,9 (по Шульцу и др.):

А — нормальное молоко; Б — молоко с высоким содержанием СК; 1 — β -лактоглобулин, 2 — альбумин сыворотки крови; 3 — α -лактальбумин; 4...6 — иммуноглобулины

липазы, фосфатазы и др.). Оно имеет горьковато-солончатый вкус. Титруемая кислотность молока понижается до $12^{\circ}T$ с колебаниями от 5 до $13^{\circ}T$, pH повышается до 6,83...7,19 и более, плотность снижается до 1024...1025 кг/м³. Электропроводность такого молока повышается, а вязкость понижается.

Сборное молоко, поступающее на молочные заводы, часто имеет примесь аномального, то есть содержит в 1 см³ более 500 тыс. соматических клеток (СК). Наибольшее количество СК в сборном молоке наблюдается в феврале-мае, наименьшее — в июне-октябре.

Молоко с большим количеством СК имеет высокую бактериальную обсемененность и, как правило, содержит стафилококки, обладающие повышенной биологической активностью. Следует иметь в виду, что примесь аномального молока может искажать результаты редуктазной пробы вследствие замедления процесса восстановления метиленового голубого или резазурина.

Изменение химического состава сборного молока с примесью маститного вызывает нарушение биохимических и микробиологических процессов при его переработке. Такое молоко менее термоустойчиво, плохо свертывается сычужным ферментом. В нем медленно развиваются многие производственно-ценные молочнокислые бактерии (наиболее чувствительны к примеси аномального молока лактобактерии, менее чувствительны лактококки и термофильный стрептококк).

Структурно-механические свойства получаемых из такого молока кислотных и кислотно-сычужных сгустков отличаются от свойств сгустков, полученных из нормального молока. Так, они имеют повышенную вязкость, меньшую плотность и хуже отделяют сыворотку.

Качество молочных продуктов, выработанных из молока с примесью аномального, ниже качества продуктов, полученных из нормального молока. Примесь аномального молока особенно резко снижает качество сыра: получается слабый, дряблый сгусток, ухудшается обсушка зерна, биохимические и микробиологические процессы при созревании протекают замедленно и сыры получаются с пороками вкуса, консистенции и рисунка. Поэтому для переработки на сыр не допускается использовать молоко, содержащее в 1 см³ свыше 500 тыс. СК.

Установлено, что в молоке с примесью маститного изменяются жирнокислотный состав (повышается содержание высокомолекулярных жирных кислот и понижается количество низкомолекулярных) и физико-химические свойства молочного жира, а также увеличивается количество свободных жирных кислот. Изменение

свойств молочного жира отрицательно влияет на качество вырабатываемого сливочного масла и ускоряет его окислительную и гидролитическую порчу.

Все вышесказанное говорит о необходимости тщательного контроля работниками молочных ферм и заводов заготавливаемого молока на наличие примеси маститного. Для контроля мастита существует много различных методов.

В настоящее время наиболее пригодным для применения в производственных условиях считают метод, основанный на косвенном определении в молоке количества соматических клеток с помощью поверхностно-активного вещества «Мастоприм» (молочно-контрольные пластинки ПМК-1, приборы «ИСКМ-1», «Соматос»). Более точные методы основаны на контроле состава молока и его физико-химических свойств — определение в молоке активности каталазы, количества ионов хлора, измерение электропроводности молока и др.

ОБРАЗОВАНИЕ МОЛОКА

Образование молока — это многоэтапный процесс, в котором участвуют все системы лактирующего животного (С. Фолли, И. И. Грачев, С. М. Попов, В. Г. Скопичев, Ларсон и др.). В молочной железе протекают разнообразные биохимические и физиологические процессы, в результате которых происходит синтез составных частей молока, накопление образовавшегося молока и его выведение из емкостной системы железы.

Молоко образуется в секреторных клетках альвеол молочной железы из составных частей крови при участии многочисленных ферментов и гормонов. Для своей функциональной активности железа нуждается в постоянном притоке веществ — предшественников компонентов молока. Установлено, что для образования 1 л молока через вымя коровы должно пройти 400...500 л крови. По мере образования молоко выделяется в полость альвеол и затем поступает в протоки и молочную цистерну.

Секреторная деятельность молочной железы находится в неразрывной связи с функцией остальных органов и систем животного — нервной, пищеварительной, кровеносной, дыхательной, эндокринной и др. Основным регулирующим центром образования и выведения молока следует считать центральную нервную систему. Ее регулирующее воздействие происходит нейрогуморальным путем — че-

рез прямые нервно-рефлекторные связи молочной железы и при посредстве гормонов эндокринных желез.

Железы внутренней секреции, выделяющие целый комплекс лактогенных гормонов, являются важным звеном в общей цепи регуляции секреции молока. Существенную роль в образовании молока играет гормон передней доли гипофиза (аденогипофиза) — пролактин. Гормон непосредственно воздействует на ферментные системы эпителиальных клеток молочной железы, стимулирует биосинтез казеина, молочного жира, лактозы.

В поддержании секреции молока важную роль играет гормон задней доли гипофиза (нейрогипофиза) — окситоцин. Он вызывает сокращение миоэпителиальных клеток альвеол, то есть участвует в реализации рефлекса молокоотдачи.

Строение секреторной ткани и клеток молочной железы

Секреторная, или железистая, ткань молочной железы представляет собой гроздевидную пористую массу, состоящую из сферических или несколько удлиненных альвеол. Стенки альвеол выстланы изнутри слоем секреторных (эпителиальных) клеток, обращенных в альвеолярную полость (рис. 1.4). Своим основанием секреторные клетки покоятся на плотной соединительной оболочке — базальной мембране.

Схематическое изображение типичной секреторной клетки, изученной с помощью электронного микроскопа и других новейших биологических методов, представлено на рис. 1.5. Клетка окружена очень тонкой (6...12 нм) клеточной, или плазматической, мембраной, состоящей из липидов и белков. Через базальную часть мембраны происходит поглощение из крови веществ — предшественников

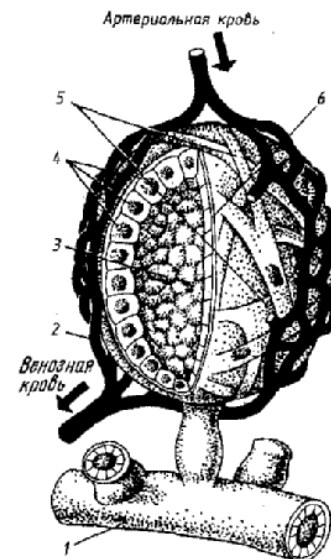


Рис. 1.4. Схема строения альвеолы:
1 — молочный проток; 2 — капилляры; 3 — полость;
4 — слой секреторных клеток; 5 — миоэпителиальные клетки; 6 — базальная мембрана

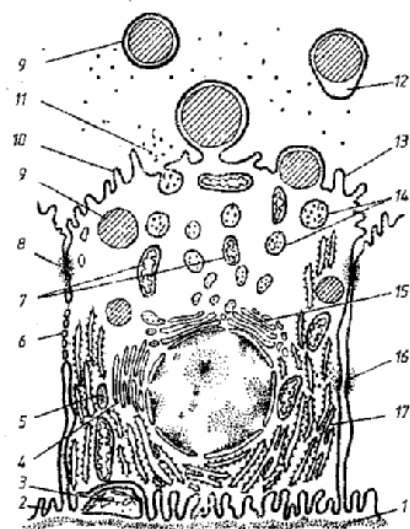


Рис. 1.5. Схематическое изображение секреторной клетки (по Ларсону, с некоторыми изменениями):

1 — базальная мембрана; 2 — базальная клеточная мембрана; 3 — отросток миоэпителиальной клетки; 4 — гладкий эндоплазматический ретикулум; 5 — лизосома; 6 — щель; 7 — митохондрия; 8 — замыкательная пластинка; 9 — глобула жира; 10 — апикальная клеточная мембрана; 11 — молочный белок; 12 — фрагмент цитоплазмы; 13 — микроворсинки; 14 — вакуоль с продуктами секрета; 15 — аппарат Гольджи; 16 — десмосома; 17 — гранулированный эндоплазматический ретикулум

молока, через апикальный (обращенный в полость альвеол) участок — выход секрета в просвет альвеол.

Отличительной особенностью секреторных клеток молочной

железы является наличие в них сильно развитых структур гранулированного эндоплазматического ретикулума (ЭР) и аппарата Гольджи. Цистерны, или каналы, гранулированного ЭР несут на поверхности своих мембран большое количество рибосом, где происходит синтез белков. Кроме того, ЭР поставляет мембранный материал аппарату Гольджи, который в виде мембран вакуолей далее включается в состав клеточной мембраны при потере ее фрагментов с шариками жира.

Аппарат Гольджи расположен между ядром и верхушкой клетки в непосредственной близости к гладкому ЭР. При накоплении секрета наружные края его мембран образуют мелкие пузырьки, из которых формируются большие вакуоли. В вакуолях аппарата Гольджи происходит накопление, концентрация, упаковка и затем внутриклеточный транспорт продуктов секрета (белков, лактозы, кальция).

Биосинтез составных частей молока

Для синтеза молока клетки молочной железы используют составные части крови. Однако химический состав молока значительно отличается от состава крови (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Химический состав плазмы крови и молока

Компонент	Содержание, %		Компонент	Содержание, %	
	в плазме крови	в молоке		в плазме крови	в молоке
Вода	91	87	Глюкоза	0,050	0,020
Казеин	—	2,9	Кальций	0,009	0,120
Альбумины	3,20	0,15	Фосфор	0,011	0,100
Глобулины	4,40	0,35	Натрий	0,34	0,05
Аминокислоты	0,003	0,002	Калий	0,03	0,15
Нейтральный жир	0,09	3,80	Хлор	0,35	0,11
Фосфолипиды	0,20	0,03	Лимонная кислота	Следы	0,2
Лактоза	—	4,8			

Например, в крови нет казеина, лактозы, а содержание глобулинов, альбуминов в ней в несколько раз больше, чем в молоке. И, наоборот, молоко содержит значительно больше жира. Из этого можно сделать вывод, что такие основные компоненты молока, как казеин, жир и лактоза образуются в молочной железе путем сложной перестройки химических веществ, поступающих с кровью. Без изменений, по-видимому, переходят из крови витамины, гормоны, пигменты, некоторые белки, ферменты и др. Таким образом, для секреторных клеток молочной железы лактирующих животных характерна очень высокая активность процессов синтеза, так как помимо обязательных для каждой клетки структурных компонентов они образуют большое количество белков, липидов и углеводов «на экспорт».

Белки. Синтез белковых веществ молока в молочной железе является одним из самых сложных процессов. Опыты с мечеными аминокислотами и плазменными белками показали, что непосредственно из аминокислот крови в клетках молочной железы синтезируются все фракции казеина, β -лактоглобулин, α -лактальбумин, лактоферрин (и лизоцим). Остальные белки — альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины (и многие ферменты) переходят в молоко из крови.

Основными источниками аминокислот для синтеза белков молока служат свободные аминокислоты крови. Фонд аминокислот могут пополнять аминокислоты, синтезируемые в клетках молочной железы. Участие плазменных белков в образовании аминокислот, по-видимому, незначительно.

Синтез белков осуществляется на рибосомах эндоплазматического ретикулума клетки. Механизм синтеза белков в клетках молочной железы не отличается от известного механизма синтеза белков крови.

Особый интерес представляет механизм образования казеиновых мицелл. Считают, что формирование мицелл происходит в вакуолях аппарата Гольджи секреторных клеток. Полипептидные цепи фракций казеина после синтеза на рибосомах подвергаются незначительному ассоциированию и поступают в вакуоли, где фосфорилируются, гликолизуются и в присутствии Ca^{2+} образуют субмицеллы. Затем, когда в вакуоли из цитоплазмы поступает значительное количество Ca^{2+} и фосфатов, происходит агрегация субмицелл в мицеллы, в виде которых казеин транспортируется к апикальной клеточной мембране (рис. 1.6).

Далее с помощью экзоцитоза (обратного пиноцитоза), то есть выделения секрета при слиянии мембран вакуолей с клеточной мемб-

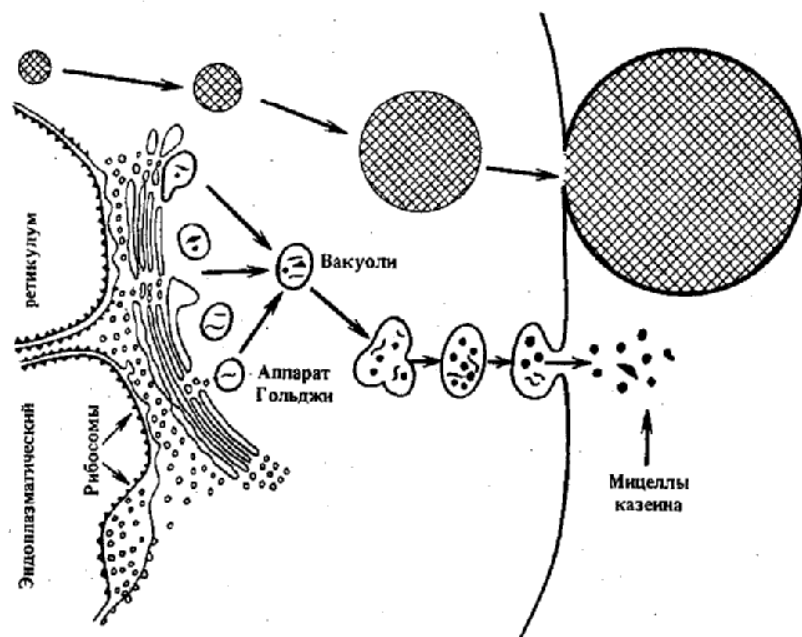


Рис. 1.6. Схема образования и секреции казеина (по Кинану)

раной, мицеллы выходят в просвет альвеол. Весь процесс, начиная от синтеза и кончая выведением белка из секреторной клетки, занимает 50...60 мин. Размер синтезируемых казеиновых мицелл определяется размерами вакуолей аппарата Гольджи, а также зоотехническими факторами (породой, индивидуальными особенностями, периодом лактации животных и др.). Он в свою очередь обуславливает технологические свойства молока — способность к сычужному свертыванию и термоустойчивость.

Липиды. Триацилглицерины жира (молочный жир), фосфолипиды, стерин и другие липиды молока синтезируются в клетках молочной железы.

Молочный жир в молочной железе синтезируется в две стадии. На первой стадии образуются жирные кислоты и глицерин, на второй — триацилглицерины.

Жирные кислоты поступают в молочную железу в готовом виде — в составе липидов крови или синтезируются ее клетками. Из липидов крови образуются главным образом высокомолекулярные жирные кислоты молочного жира — C_{18} и выше (частично C_{16}). Подтверждением этого служит высокое количество жирных кислот группы C_{18} в жире молока в переходный зимне-весенний период, когда особенно активно на его синтез расходуется жир тканей животного, характеризующийся высоким содержанием высокомолекулярных жирных кислот.

Основным источником высокомолекулярных жирных кислот молочного жира у крупного рогатого скота является фракция α - и β -липопротеидов крови. Частично используются и свободные, или незатерифицированные, жирные кислоты крови. В процессе поглощения липопротеидов молочной железой триацилглицерины подвергаются (при участии липопротеидлипазы) гидролизу с образованием жирных кислот, моно- и диацилглицеринов.

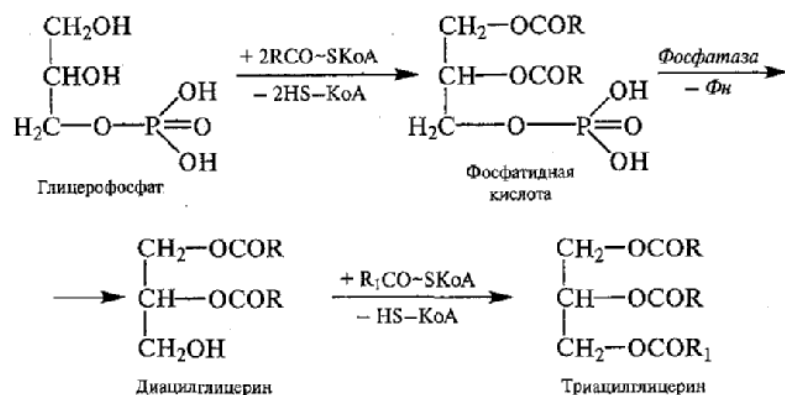
В клетках молочной железы синтезируются низкомолекулярные жирные кислоты молочного жира от C_4 до C_{14} и частично C_{16} . Их предшественником служит ацетат (и β -оксибутират), образующийся в рубце при сбраживании микроорганизмами полисахаридов корма и накапливающийся в большом количестве в крови жвачных животных. Его концентрация зависит от рационов кормления, физиологических, индивидуальных особенностей и породы животных. Синтез жирных кислот осуществляется цитоплазматическим мультимерным комплексом. Основным строительным сырьем при

синтезе кислот является малонил-КоА, образующийся в результате карбоксилирования ацетил-КоА с участием кофермента биотина. Установлено, что в ходе синтеза кислот ацетильная и малонильная группы переносятся на ацилпереносящий белок (АПБ), находящийся в центре ферментного комплекса, то есть в реакциях участвуют малонил-АПБ и ацетил-АПБ (подробно см. в курсе «Биологическая химия»).

В процессе синтеза пальмитиновой кислоты в тканях молочной железы происходит частичное прекращение наращивания углеродной цепи на этапах образования низкомолекулярных жирных кислот. Поэтому молочный жир у жвачных по сравнению с другими травоядными, а также всеядными животными и человеком отличается относительно высоким содержанием кислот с короткими цепями. Так, по данным С. Фолли и В. Г. Яковлева, число Рейхерта-Мейссля жира молока коровы составляет 21...36, буйволицы — 26...34, овцы — 22...33, козы — 20...29, верблюдицы — 16,4, ослицы — 13,1, кобылицы — 6,2...7, женского молока — 1,4...3,4.

Второй компонент триацилглицеринов — глицерин — поступает в молочную железу в составе липидов крови или синтезируется (в форме глицерофосфата) при восстановлении промежуточного продукта гликолиза — дигидроксиацетонфосфата.

Триацилглицерины синтезируются из глицерофосфата и трех молекул ацил-КоА с образованием промежуточных продуктов — фосфатидной кислоты и диацилглицерина:



Включение отдельных жирных кислот в молекулы триглицеридов молочного жира регулируется специальными ферментами. Обычно в триацилглицеринах низкомолекулярные жирные кислоты находятся вместе с высокомолекулярными. Таким образом ограничивается синтез жира с высокой температурой плавления.

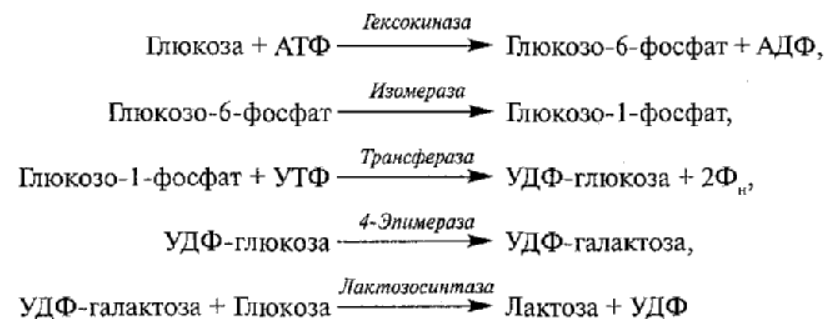
Наряду с приведенным механизмом, синтез триацилглицеринов в молочной железе может идти путем непосредственного ацилирования моно- и диацилглицеринов, образующихся при частичном гидролизе триацилглицеринов крови. Тогда становится понятным преимущественное положение пальмитиновой кислоты в триацилглицеринах молочного жира у второго углеродного атома глицерина. Такое положение пальмитиновой кислоты характерно именно для глицеридов крови животных.

Фосфолипиды молока синтезируются двумя путями. Например, лецитин образуется через ЦДФ-диацилглицерин или через ЦДФ-холлин. В первом случае исходным веществом является фосфатидная кислота, во втором случае активированный холин в виде ЦДФ-холина вступает в реакцию с диацилглицерином. Холестерин синтезируется из ацетил-КоА в три этапа (образование мевалоновой кислоты, синтез сквалена и превращение сквалена через ланостерин в холестерин).

Триацилглицерины молочного жира после синтеза в эндоплазматическом ретикулуме превращаются в глобулы жира, которые продвигаются к апикальной зоне клетки (их размеры по мере продвижения увеличиваются). В процессе экструзии жировая глобула обволакивается плазматической мембраной с постепенным ее сужением у основания шарика (рис. 1.7). После разрыва образовавшегося узкого перешейка шарик жира переходит в полость альвеол. При этом лишь небольшая часть шариков (3...5%) выделяется с фрагментами цитоплазмы клетки (см. рис. 1.5).

В полости альвеол первичная оболочка шарика жира, образовавшаяся из плазматической мембраны, перестраивается во вторичную. Поврежденная же мембрана клетки восстанавливается за счет мембранного материала вакуолей аппарата Гольджи в процессе выделения ими белков и лактозы. На синтез и секрецию молочного жира клеткой затрачивается 4...6 ч.

Биосинтез лактозы. Дисахарид лактоза образуется в клетках молочной железы из D-глюкозы и УДФ-галактозы под действием лактозосинтазы. Для синтеза лактозы используется глюкоза крови:



Лактозосинтаза, катализирующая последнюю реакцию, является трансферазой (УДФ-галактоза: *D*-глюкозо-1-галактозилтрансфераза), которая в присутствии α -лактальбумина модифицируется и осуществляет перенос галактозильного остатка от УДФ-галактозы не на *N*-ацетилглюкозамин, а на глюкозу.

Последняя реакция осуществляется при синтезе углеводной части гликопротеидов, а также три-, тетра- и более сложных олигосахаридов молока.

Формирование минерального состава и антибактериальных факторов молока

При сравнении минерального состава плазмы крови и молока (табл. 1.3) видно, что в крови больше натрия и хлора, но меньше кальция и калия, чем в молоке. Следовательно, переход минеральных веществ из крови в молоко происходит избирательно.

Свежесвыдоенное молоко в течение определенного периода, называемого «бактерицидной фазой», обладает бактериостатическим и бактерицидным действием. Это обусловлено наличием в молоке различных защитных веществ (антибактериальных факторов), вырабатываемых организмом животного и поступающих из крови в молочную железу. Особенно высокой антибактериальной активностью обладает молозиво, которое защищает организм новорожденного от внедрения бактерий, других чужеродных клеток и токсинов, а также способствует выработке им иммунитета.

Регулирование минерального состава. Транспорт минеральных компонентов из крови в молоко осуществляется с помощью различных систем. Это не обычная диффузия, а активный перенос через мемб-

рану клетки. Нас особенно интересует механизм активного переноса кальция, а также натрия, калия и хлора, так как от концентрации кальция зависит процесс формирования мицелл казеина в вакуолях аппарата Гольджи (а в дальнейшем — их тепловая стабильность и сычужная свертываемость), а от концентрации Na^+ , K^+ и Cl^- — формирование осмотического состава молока.

Считают, что содержание кальция в клетке регулируется с помощью так называемого кальциевого насоса (Ca^{2+} -зависимой АТФазы). Такой насос перекачивает кальций из цитоплазмы в вакуоли аппарата Гольджи для формирования казеината кальция в составе субмицелл и мицелл и образования цитратов и фосфатов. Аналогичный насос действует на апикальной мембране клетки для переноса ионов кальция в молоко и такой же насос удаляет избыток кальция, который не требуется для секреции, на базальной мембране (рис. 1.7).

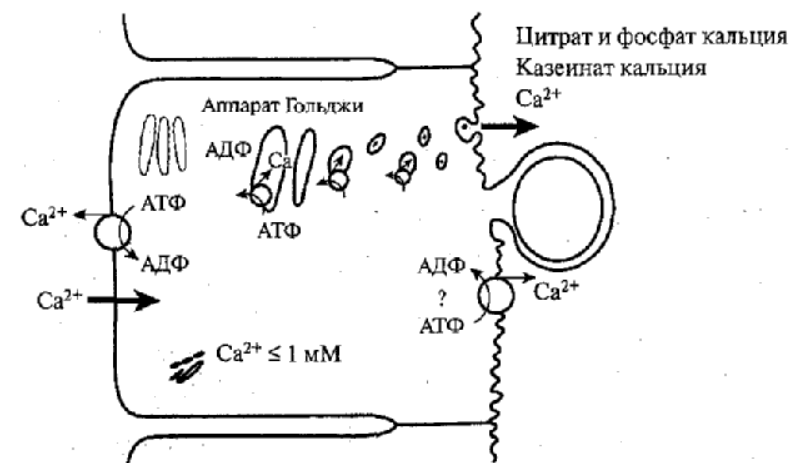


Рис. 1.7. Модель активного транспорта кальция через клеточные мембраны (по Neville и Watters)

По-видимому, наличием аналогичных физиологических насосов для активного переноса ионов Na^+ , K^+ и Cl^- можно объяснить разницу в содержании этих ионов в молоке и крови (а также в обычном и маститном молоке). Возможна также реабсорбция некоторых ионов из молока в клетку и кровь.

Образование защитных веществ. К защитным (антибактериальным) веществам молока млекопитающих относятся иммуноглобулины (антитела), лейкоциты, лизоцим, лактоферрин, система лактопероксидаза—тиоцианат— H_2O_2 и некоторые другие компоненты. Их количество зависит от вида, индивидуальных особенностей, физиологического состояния животных и других факторов.

Иммуноглобулины. Иммуноглобулины молозива (молока) большинства млекопитающих имеют большое значение для невосприимчивости их детеныша к инфекционным болезням. Так, новорожденные телята (ягнята, поросята и др.) фактически лишены защиты от микроорганизмов, так как в отличие от плаценты человека их плацента непроницаема для антител крови матери. В первые дни после рождения они получают антитела в виде иммуноглобулинов молозива, которые в неизменном виде могут проходить через стенки их кишечника в кровь (по типу обратного пиноцитоза, то есть транспорт в составе вакуолей аналогичен транспорту казеиновых мицелл).

Иммуноглобулины (антитела) появляются в крови животных после поступления в организм соответствующего антигена — клеток, белка или другого высокомолекулярного соединения. Антитела нейтрализуют антигены путем их связывания с помощью специфических участков, комплементарных антигенным детерминантам (участки антигена, вступающие во взаимодействие).

Взаимодействие антитела с антигеном может проявляться в *реакции агглютинации*, или склеивания клеток (лат. agglutinare — приклеивать), *преципитации* веществ (осаждении растворимых частиц в результате их агрегации), нейтрализации токсинов, растворении клеток путем лизиса и т.д.

Состав иммуноглобулинов (Ig) молозива различных млекопитающих неодинаков (табл. 1.4). В молозиве жвачных преобладают им-

муноглобулины класса G, в молозиве женщины — иммуноглобулины класса A. Выяснено, что IgG (IgG₁ и IgG₂) переходят в молоко из крови животных, а IgA и IgM, вероятно, вырабатываются специальными клетками молочной железы, а также переходят из крови.

Молоко и молозиво коров преимущественно содержат IgG₁. В молозиве количество IgG₁ в 5...10 раз превышает содержание IgG₂, однако кровь коровы содержит приблизительно одинаковое их количество. По-видимому, существует избирательный переход этих иммуноглобулинов из крови в молоко.

Лейкоциты. Защитная функция лейкоцитов заключается, как известно, в их способности к фагоцитозу бактерий, эритроцитов и других клеток. Высокой фагоцитарной активностью обладают макрофаги, или моноциты, нейтрофилы (относящиеся к гранулоцитам, или полиморфноядерным лейкоцитам) и лимфоциты.

Лейкоциты наряду с другими соматическими клетками (греч. soma — тело) всегда содержатся в молоке. Нормальное молоко, полученное от здоровых животных, содержит в 1 см³ 100...300 тыс. соматических клеток. Из них 80...90% приходится на эпителиальные клетки, около 8% — на гранулоциты (нейтрофилы и др.) и лимфоциты, а 1% — на моноциты (Reiter).

Количество соматических клеток, в том числе лейкоцитов, увеличивается в молоке в начале и конце лактации, а также при заболеваниях животных (мастит, лейкоз и др.). Так, при мастите количество соматических клеток повышается до 1...10 млн в 1 см³, причем большая часть клеток (около 95%) представлена лейкоцитами — нейтрофилами. Однако антибактериальная активность лейкоцитов в молоке меньше, чем активность лейкоцитов в крови. Причины их плохой защитной способности до конца не выяснены. Предполагают, что лейкоциты молока имеют меньший запас гликогена, «нагружены» шариками жира и мицеллами казеина, которые они жадно поглощают, или для их фагоцитарной способности не хватает какого-то вещества, присутствующего в сыворотке крови и т.д. В результате этого молоко коров, больных маститом, несмотря на повышенную концентрацию лейкоцитов, содержит большое количество стрептококков и стафилококков, некоторые из которых могут представлять опасность для человека.

Лизоцим (фермент мурамидаза). Он содержится в качестве защитного агента в выделениях организма — слезной жидкости, слюне, кишечном соке, молоке, а также в лейкоцитах и т.д.

Таблица 1.4. Содержание иммуноглобулинов в молозиве некоторых млекопитающих (по Lascelles)

Млекопитающее	Содержание, мг/100 см ³		
	IgG	IgA	IgM
Корова	5000...8000	450	600
Овца	6000	200	410
Человек	17	1800	80

Лизоцим обладает свойством не только задерживать рост, но и растворять бактерии путем расщепления полисахаридных цепей их клеточных стенок. Лизоцим молозива является важным фактором неспецифического иммунитета. Он вызывает лизис многих грамположительных и грамотрицательных бактерий. Количество лизоцима в молозиве в 30 раз больше, чем в сыворотке крови. Он или избирательно поглощается молочной железой из сыворотки крови, или синтезируется в клетках железы. Возможно, его накопление осуществляется по двум вышеуказанным путям.

Содержание лизоцима в молоке по сравнению с его содержанием в молозиве незначительно. Коровье молоко содержит лизоцима во много раз меньше, чем женское, и его бактерицидная активность в 10 раз ниже.

Лактоферрин. Он относится к железосвязывающим белкам, находящимся в крови и обеспечивающим транспорт Fe^{3+} . Лактоферрин молока обладает бактериостатическим действием по отношению к *E. coli* и другим бактериям, так как связывает ионы железа и делает их недоступными для бактериальных клеток. Коровье молоко содержит лактоферрина мало, в молозиве его больше.

Система лактопероксидаза — тиоцианат — H_2O_2 . Данная система молока обладает бактериостатическим и бактерицидным действием по отношению к *E. coli*, *Ps. fluorescens*, *S. typhimurium* и др. Ингибиторные свойства системы обуславливает продукт окисления тиоцианата — гипотиоцианат — образующийся при действии на данное соединение лактопероксидазы и H_2O_2 . Лактопероксидаза — фермент молока, образующийся в молочной железе. Подобно пероксидазе лейкоцитов (миелопероксидазе) он использует H_2O_2 для атаки бактерий (его действие усиливает ксантиноксидаза). Тиоцианат (роданид) образуется в молоке из тиосульфата и цианида под действием фермента роданезы, а также при гидролизе некоторых гликозидов растений, переходящих в молоко. Последний компонент системы — H_2O_2 — является продуктом метаболизма молочнокислых стрептококков, палочек и других бактерий, содержащихся в молоке.

Другие антибактериальные вещества. В молозиве и молоке млекопитающих обнаружены белок ангиогенин, участвующий в неспецифическом иммунитете организма, белки, связывающие некоторые витамины (B_{12} , фолацин и др.), конглютинин, антистафилококковый фактор (обнаружен в женском молоке) и другие антибактериальные соединения.

МОЛОКО ДРУГИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Содержание таких пищевых веществ, как белок, жир, углеводы и минеральные вещества, в молоке различных млекопитающих колеблется в больших пределах. Например, количество белка и минеральных веществ выше в молоке тех млекопитающих, детеныши которых удваивают свою массу после рождения в более короткий срок. Так, теленок удваивает свою массу за 7...10 недель, а поросенок и крольчонок — за 12 и 6 дней. Соответственно, в молоке свиньи и крольчихи содержится в 2 и 5 раз больше белка и в 1,5 и 3 раза выше минеральных веществ, чем в коровьем. Для сравнения, ребенок удваивает свою массу за 20 недель, поэтому женское молоко содержит значительно меньше белка и минеральных веществ по сравнению с коровьим молоком.

Содержание жира в молоке различных видов животных определяется условиями (температурой) окружающей среды и наличием резервов жира в организме новорожденного. Например молоко самки северного оленя и морских животных содержит много жира, так как их детеныши после рождения при низких температурах нуждаются в большом количестве этого энергетического материала. Молоко же крольчихи и свиньи характеризуется высоким содержанием жира по причине отсутствия его резервов в теле новорожденного крольчонка, поросенка и т. д.

Количество лактозы в молоке всех млекопитающих (за исключением морских животных) определяется содержанием минеральных веществ по причине сохранения осмотического равновесия. Например, женское молоко, молоко кобылицы и ослицы содержит лактозы больше, чем коровье молоко и молоко самки северного оленя, которое характеризуется более высокой концентрацией минеральных веществ по сравнению с первыми видами молока.

Имеются различия и в качественном составе белков молока. По количеству казеина и сывороточных белков молоко всех млекопитающих можно разделить на две группы — казеиновое и альбуминовое. В казеиновом молоке содержание казеина составляет не менее 75% всех белков, в альбуминовом — не более 60%. К первой группе относится молоко травоядных двукопытных животных: коровы, козы, овцы, буйволицы, верблюдицы, оленя и других, ко второй группе — женское молоко, кобылье, ослиное, а также молоко плотоядных животных (свиньи, кошки, собаки и др.).

В настоящее время предприятия наряду с коровьим молоком закупают молоко козье, овечье, буйволиное, верблюжье, кобылье, а также

молоко зебу, яка и оленя. В ряде стран для создания банков женского молока закупают у доноров материнское молоко, которое нуждается в жестком контроле. Кроме того, состав женского молока необходимо знать специалистам молочной промышленности для того, чтобы правильно адаптировать молочные смеси из коровьего молока к его составу. Состав женского молока и молока некоторых сельскохозяйственных животных и для сравнения — состав коровьего молока представлен в табл. 1.5...1.7.

Таблица 1.5. Химический состав женского молока и молока сельскохозяйственных животных

Млекопитающие	Содержание, %, в молоке					
	сухих веществ	жира	белка		лактозы	минеральных веществ
			всего	в том числе казеина		
Корова	12,5	3,8	3,2	2,6	4,8	0,7
Женщина	11,9	3,9	1,0	0,4	6,8	0,2
Коза	13,3	4,0	3,5	2,9	4,9	0,9
Овца	18,1	6,7	5,7	4,5	4,8	0,9
Буйволица	17,9	7,9	4,5	3,8	4,7	0,8
Зебу	15,6	5,9	4,2	3,3	4,7	0,8
Самка яка	18,2	6,4	5,7	3,8	5,2	0,9
Верблюдица	14,0	4,4	4,0	2,9	4,9	0,7
Самка северного оленя	34,4	19,1	10,4	8,8	3,3	1,6
Кобылица	10,4	1,7	2,0	1,3	6,4	0,3
Ослица	9,9	1,4	1,9	0,7	6,2	0,4
Крольчиха	30,5	10,5	15,5	8,0	2,0	2,5
Свинья	18,7	8,4	6,0	2,7	3,3	1,0

Таблица 1.6. Содержание минеральных веществ в молоке млекопитающих

Элемент	Содержание, мг%, в молоке						
	коровьем	женском	козьем	овечьем	буйволином	кобыльем	верблюжьим
Кальций	120	33	143	178	174	89	121
Калий	146	50	145	198	130	64	180
Натрий	50	15	47	26	47	30	70
Фосфор	92	15	89	158	109	54	108
Железо	0,067	0,15	0,100	0,092	0,054	0,068	0,1
Медь	0,012	0,045	0,020	0,013	0,020	0,022	—
Марганец	0,006	0,004	0,017	0,011	0,017	0,003	—

Таблица 1.7. Содержание витаминов в молоке млекопитающих

Витамин	Содержание, мг%, в молоке						
	коровьем	женском	козьем	овечьем	буйволином	кобыльем	верблюжьим
Ретинол	0,03	0,06	0,06	0,05	0,06	0,02	0,04
Аскорбиновая кислота	1,5	3,8	2,0	5,0	2,5	9,4	7,7
Тиамин	0,04	0,02	0,04	0,06	0,06	0,03	0,08
Рибофлавин	0,15	0,03	0,14	0,35	0,13	0,04	0,02
Ниацин	0,10	0,23	0,3	0,35	0,12	0,1	—
Биотин	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—

Женское молоко. Состав женского молока, по сравнению с коровьим молоком, меняется более значительно в течение лактации и даже суток в зависимости от режима питания матери, ее индивидуальных особенностей и т. д. Общее количество белков в женском молоке колеблется от 0,9 до 2,0%, что в 2...3 раза ниже, чем в коровьем молоке, причем казеина содержится около 40% (в основном, β - и κ -казеин) и сывороточных белков — 60%. Среди сывороточных белков преобладают α -лактальбумин, лактоферрин и иммуноглобулины (IgA, секреторный иммуноглобулин A, или SIgA, IgG и IgM), β -лактоглобулин практически в молоке отсутствует. Казеиновые мицеллы мельче мицелл коровьего молока и составляют 42 нм.

Содержание жира колеблется от 2,1 до 5,3%, при этом жир женского молока содержит в 1,5...2 раза больше ненасыщенных жирных кислот (в том числе — 7...12% незаменимых полиненасыщенных кислот) по сравнению с жиром коровьего молока. Жир молока более тонко диспергирован (диаметр шариков составляет 1,5...4 мкм), что способствует лучшему всасыванию жира организмом ребенка.

Женское молоко содержит больше лактозы (6...7%) и около 1% других более сложных олигосахаридов, которые стимулируют развитие в кишечнике грудного ребенка бифидобактерий.

Минеральных веществ в женском молоке в 3...4 раза меньше, чем в коровьем молоке (см. табл. 1.6). Это молоко богаче коровьего витаминами A, E, аскорбиновой кислотой и ниацином, но беднее тиамин и рибофлавином (табл. 1.7).

Женское молоко содержит более активные гидролитические ферменты — липазу, амилазу, лизоцим, протеазу, но не содержит ксантиноксидазу и характеризуется менее активной пероксидазой и щелочной фосфатазой.

Главными факторами иммунологической защиты женского молока являются лизоцим, лактоферрин и SIgA.

Физико-химические и технологические свойства молока следующие: кислотность 3...6°Т, рН 6,8...7,4 (по некоторым данным 7,4...7,8), плотность 1026...1036 кг/м³, термоустойчивость молока высокая (более 50 мин при 130°С), что объясняется низким содержанием ионизированного кальция (2...3,35 мг%).

Методы адаптирования молочных смесей из коровьего молока к составу женского молока сводятся к снижению количества белков, сбалансированию незаменимых аминокислот, полиненасыщенных жирных кислот, минеральных веществ (кальция, фосфора, натрия и др.), витаминов, защитных веществ, повышению содержания лактозы и т.д.

Кроме того, разработаны лечебные и диетические детские продукты для больных и недоношенных детей — путем удаления из смеси части лактозы (разнообразные «Энпиты»), путем внесения различных добавок (гидролизатов молочных белков, таурина, полиненасыщенных жирных кислот семейств омега-3 и омега-6, карнитина, селена, железа, лизоцима и др.), молочнокислых бактерий (ацидофильных палочек и бифидобактерий) и другие виды продуктов (К. С. Ладодо, О. К. Нетребенко и др.).

Молоко козье. Химический состав и свойства молока близки к составу и свойствам коровьего. Оно отличается лишь более высоким количеством белка, жира и кальция; содержит мало каротина, поэтому имеет бледную желтую окраску. В жире козьего молока содержится больше каприновой и линолевой кислот, и шарики жира его мельче шариков жира коровьего молока, что способствует лучшему усвоению его организмом человека. Аминокислотный состав его белков близок к аминокислотному составу белков женского молока, но мицеллы казеина крупнее, чем мицеллы казеина женского и коровьего молока и составляют около 133 нм и выше. Казеин козьего молока содержит мало α_2 -фракции (10...15%), поэтому при сычужном свертывании образует неплотный сгусток.

Козье молоко богато витамином А и ниацином (и возможно, рибофлавином и аскорбиновой кислотой), содержит немного выше железа и магния, чем коровье молоко.

Кислотность молока равна около 17°Т (рН 6,4...6,7), плотность — 1033 кг/м³ и выше. Подобно овечьему и буйволиному молоку козье молоко менее термоустойчиво по сравнению с коровьим молоком

(выдерживает температуру 130°С в течение 19 мин), так как содержит больше ионизированного кальция (в среднем, 13 мг%).

Козье молоко используют для лечения желудочно-кишечных заболеваний, туберкулеза, выведения из организма тяжелых металлов, для детского питания и т.д. Из него можно вырабатывать кисломолочные продукты и в смеси с овечьим молоком — брынзу и некоторые рассольные сыры (А. Г. Храмцов, Д. Г. Протасова).

Молоко овечье. По сравнению с коровьим оно содержит почти в 1,5 раза больше сухих веществ; характеризуется высоким содержанием белков, жира и минеральных веществ (кальция, калия и фосфора, см. табл. 1.6). Имеет высокую кислотность (20...25°Т), плотность (1035...1038 кг/м³) и вязкость, но низкую термоустойчивость. Вследствие большой буферной емкости свертывается при более высокой кислотности (120...140°Т), чем коровье молоко. Казеин молока содержит больше α_2 -фракции (и меньше γ -фракции) по сравнению с коровьим молоком и быстрее свертывается сычужным ферментом с образованием более плотного сгустка (В. А. Петровская и др.).

Молоко характеризуется высокой биологической ценностью. Казеин и сывороточные белки молока имеют значительное содержание незаменимых аминокислот и цистеина. Жир молока содержит больше кислот C_6 ... C_{10} , $C_{18:1}$ и $C_{18:2}$ по сравнению с коровьим молоком. Оно богато витамином А, аскорбиновой кислотой, тиамин и рибофлавином (см. табл. 1.7). Это белая с желтоватым оттенком вязкая жидкость с характерным запахом и сладковатым привкусом. Масло из овечьего молока имеет мажущую консистенцию и салитый привкус. Овечье молоко в основном используют для приготовления твердых сыров, сыров с плесенью и рассольных сыров (В. Н. Сергеев, А. В. Гудков и др.).

Молоко буйволиное. Оно отличается от коровьего молока высоким содержанием сухих веществ (в основном за счет жира). Так, количество сухих веществ в нем может достигать 20%, в том числе содержание жира — 10%, однако оно уступает овечьему молоку по содержанию белков. Шарики жира и мицеллы казеина более крупные, чем в коровьем молоке. Буйволиное молоко подобно овечьему молоку богато кальцием, фосфором и витаминами А и С. Оно представляет собой вязкую белую жидкость довольно приятного вкуса и запаха, имеет кислотность 18,7...19,6°Т, плотность — 1033...1036 кг/м³ и характеризуется низкой термоустойчивостью. По сравнению с коровьим молоком быстрее свертывается сычужным ферментом, но белки харак-

теризуются ограниченной способностью к протеолизу, что затрудняет использование молока в сыроделии. Из буйволиного молока и его смеси с коровьим молоком вырабатывают сливочное масло, кисло-молочные продукты (мацун, сметану) и рассольные свежие сыры.

Молоко кобылье и ослиное. Состав молока кобылицы и ослицы значительно отличается от состава молока коровы и других животных. Так, в кобыльем молоке содержится в два раза меньше белков, жира и минеральных веществ, почти в 1,5 раза больше лактозы, чем в коровьем. Кислотность молока низкая — около 6°Т (рН 6,6...7,0), плотность 1032...1034 кг/м³. По количеству и составу белков, а также содержанию лактозы кобылье молоко приближается к женскому. Оно относится к молоку альбуминовой группы — на долю казеина в нем приходится 50...60% общего количества белков. Поэтому при свертывании кобыльего молока не образуется плотного сгустка, белок выпадает в виде нежных мелких хлопьев.

Молоко обладает высокой биологической ценностью. Его белки и жир хорошо усваиваются. Жир молока имеет низкую температуру плавления (21...23°С), содержит по сравнению с жиром коровьего молока меньше низкомолекулярных ($C_4...C_{10}$), но больше ненасыщенных жирных кислот. Количество полиненасыщенных жирных кислот в нем почти в 10 раз выше, чем в коровьем. Белки имеют хорошо сбалансированный аминокислотный состав. Кобылье молоко значительно превосходит коровье по содержанию аскорбиновой кислоты, ее количество может достигать 13 мг% и более, однако оно содержит меньше рибофлавина (см. табл. 1.7).

Кобылье молоко представляет собой белую с голубым оттенком жидкость немного терпкого вкуса. Его используют для приготовления ценного диетического и лечебного продукта — кумыса.

Состав и свойства ослиного молока аналогичны составу и свойствам кобыльего.

Молоко верблюжье. Молоко широко использует население Казахстана и Средней Азии. В настоящее время его стали применять для лечения больных язвенной болезнью и для производства национальных молочных продуктов (катык, курт, чал и др.). Верблюжье молоко содержит больше жира, белков и лактозы по сравнению с коровьим молоком. Количество белков в нем может достигать 4% и более. Белки содержат значительное количество незаменимых аминокислот. Жир молока имеет высокую температуру плавления (38...44°С), содержит в основном высокомолекулярные жирные кис-

лоты ($C_{14}...C_{18}$), характеризуется значительным количеством твердых триглицеридов. Содержание полиненасыщенных жирных кислот в нем выше, чем в жире коровьего молока. Молоко также богато аскорбиновой кислотой, тиаминном и витамином А.

Молоко зебу и яка. Молоко зебу по составу близко к коровьему, но содержит больше жира и белков, богато микроэлементами (железом, цинком, медью, кобальтом). В степной зоне Украины зебу используют для гибридизации с крупным рогатым скотом в целях повышения его жирно- и белковомолочности.

Молоко самки яка отличается высоким содержанием жира (6,3...8,0%) и белка (5% и более).

Молоко самки северного оленя. Оленье молоко изучено еще мало. Оно резко отличается от состава молока других сельскохозяйственных животных: содержит большое количество жира, белков и мало лактозы (см. табл. 1.5).

Контрольные вопросы

1. Дайте средний химический состав коровьего молока.
2. Расскажите о факторах, влияющих на химический состав коровьего молока.
3. Почему молочные предприятия не принимают молозиво и стародойное молоко?
4. Какие виды кормов могут отрицательно влиять на свойства молока?
5. Как меняются состав и свойства молока при мастите?
6. Каким образом происходит синтез основных составных частей молока в клетках молочной железы?
7. Чем отличаются состав казеинового молока от альбуминового?
8. Какие виды молока наряду с коровьим молоком используют молочные предприятия?

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА

Как видно из рис. 1.1 (с. 19), более 85% сухого остатка молока составляет вода; на остальные компоненты (белки, липиды и др.) приходится менее 15%, однако их пищевая ценность огромна.

ВОДА

В молоке содержится 87...89% воды, которая жизненно необходима для новорожденного. Ее роль неопределима — являясь основной средой протекания жизненных процессов, она переносит питательные вещества, участвует в многочисленных реакциях (прежде всего в гидролитических), стабилизирует температуру тела и т.д.

В молочных продуктах (молоко, кисломолочные продукты, сыры и др.) она выступает как диспергирующая среда и растворитель, стабилизирует структуру белков и других полимеров, обуславливая консистенцию и вкус продукта.

Большая часть воды (84...86%) в молоке находится в свободном состоянии, а меньшая часть (3...3,5%) — в связанной форме.

Свободная и связанная влага молока. Свободная влага (вода) является растворителем органических и неорганических соединений молока (лактозы, солей, кислот, водорастворимых витаминов, ароматических веществ и пр.). Она замерзает при температурах, близких к 0°C, имеет максимальную плотность при 4°C.

Свободная вода доступна для развития микроорганизмов, протекания химических и биохимических процессов, именно она является причиной порчи молочных продуктов. Ее можно удалить из молока с помощью высушивания, ультрафильтрации, сгущения, а также превратить в лед под действием отрицательных температур.

Связанная влага по своим свойствам значительно отличается от свободной воды. Она лишена подвижности, не замерзает при низких температурах (–40°C), не растворяет электролиты, имеет плотность, вдвое превышающую плотность свободной воды, с большим трудом удаляется из продукта при высушивании и т.д. Связанная вода в отличие от свободной недоступна микроорганизмам и в ней не протекают химические процессы.

По форме связи с компонентами (продуктом) связанная вода согласно классификации П. А. Ребиндера делится на три группы: вода химической, физико-химической и физико-механической связи. Формы связи воды отличаются природой и величиной энергии (прочности) связи.*

Наиболее прочной является *химическая* связь воды в химических соединениях и кристаллогидратах. В молочных продуктах химически связанная вода (органически связанная вода) представлена водой кристаллогидратов молочного сахара ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$). Ее можно удалить при нагревании гидратной формы сахара до температуры 125...130°C.

Физико-химическая связь воды характеризуется средней прочностью, она образуется в результате притяжения диполей воды полярными группами молекул белков, фосфолипидов, олигосахаридов и др. В молоке связывают воду мицеллы казеина, β-лактоглобулин, оболочки жировых шариков и свободные фосфолипиды, а также лактоза и минеральные вещества.

Гидратация частиц казеинаткальцийфосфатного комплекса (ККФК) обусловлена наличием на их поверхности, а также внутри него полярных групп: $-COOH$, $-OH$, $>CO...HN<$, $-NH_2$, $-SH$ и др. При адсорбировании воды диполи располагаются несколькими слоями вокруг гидрофильных центров ККФК, образуя так называемую гидратную (водную) оболочку. От толщины и прочности гидратной оболочки зависит стабильность мицелл казеина (а также жировых шариков).

Первый (мономолекулярный) слой оболочки толщиной 1...2 нм представляет собой строго ориентированные неподвижные молекулы воды, связан с белком наиболее прочно; последующий диффузный мультислой (толщиной до 10 нм) связан с меньшей энергией связи.

Воду первого слоя называют *связанной* водой или влагой мономолекулярной адсорбции; воду остальных слоев — влагой полимолекулярной адсорбции, свойства которой, по-видимому, еще близки к свойствам связанной влаги.

* Для определения энергии связи воды используют термогравиметрический метод, метод измерения подвижности воды (метод измерения теплоемкости), ЯМР и др.

По количеству влаги мономолекулярной адсорбции обычно судят о гидрофильных свойствах белков (или других компонентов) пищевых продуктов. Но так как точное определение ее затруднено, на практике под понятием «гидрофильность белков» чаще понимают их способность связывать всю воду, то есть влагу моно- и полимолекулярной адсорбции.

Адсорбционно связанная влага оказывает значительное влияние на консистенцию молочных продуктов, в первую очередь на консистенцию сыров, которые содержат около 10% влаги, прочно связанной с параказиновым комплексом.

Вода физико-механической связи отличается малой прочностью и по свойствам ближе к свойствам свободной влаги. Она захватывается и удерживается ячейками структуры (и капиллярами) продукта. Выяснено, что ее трудно выделить из продукта даже при значительных механических усилиях, однако можно удалить путем сушки или превратить в лед при замораживании.

Роль активности воды, содержащейся в молоке (и молочных продуктах). Для характеристики водосвязывающей способности пищевых продуктов исследователи часто используют термин «активность воды». Под активностью воды a_w понимают отношение давления паров воды над данным продуктом к давлению паров над чистой водой при одной и той же температуре.

По величине активности воды пищевые продукты делят на три группы: продукты с высокой влажностью ($a_w = 1,0 \dots 0,9$); продукты с промежуточной влажностью ($a_w = 0,9 \dots 0,6$ или $0,9 \dots 0,7$); продукты с низкой влажностью ($a_w = 0,6 \dots 0,0$).

Активность воды в некоторых молочных продуктах, по данным отечественных ученых, представлена в табл. 2.1 (Л. В. Чекулаева и др., А. П. Нечаев и др.). Выяснено, что развитие микроорганизмов и протекание химических и биохимических реакций (окисление липидов, неферментативное потемнение, потеря витаминов, ферментативные процессы и т.д.) в пищевых продуктах подавляются низкой величиной a_w . Это относится к молочным продуктам с низкой влажностью (сухое молоко и другие сухие продукты) и к продуктам с промежуточной влажностью (казеин, сгущенное молоко с сахаром, некоторые виды сыров, йогурт), которые способны сравнительно долго сохранять свои органолептические свойства (вкус, запах, консистенцию).

Из всех микроорганизмов, присутствующих в пищевых продуктах, к пониженной величине a_w плесени более устойчивы, чем дрожжи, а последние устойчивее бактерий. В табл. 2.2 приведены мини-

Таблица 2.1. Активность воды в различных молочных продуктах

Продукт	Массовая доля влаги, %	a_w
Молоко	84...87	0,95...1
Сыры сычужные:		
твердые:		
с высокой температурой второго нагревания	38...40	0,948...0,960
с низкой температурой второго нагревания	42...46	0,950...0,970
с высоким уровнем молочнокислого брожения	42...46	0,950
мягкие	50...52	0,970...0,982
Сыры свежие кислomолочные	80	0,988
Плавленные сыры	44...50	0,950...0,960
Сгущенное молоко с сахаром	30	0,83...0,85
Казеин	15	0,7
Сухое молоко	3	0,2

Таблица 2.2. Минимальные значения a_w , необходимые для роста технически вредных и патогенных микроорганизмов в молоке (и молочных продуктах)

a_w	Бактерии	Дрожжи	Плесени
0,98	<i>Pseudomonas</i> *	—	—
0,97	<i>Clostridium</i> *	—	—
0,96	<i>Proteus</i> *, <i>Pseudomonas</i> *, <i>Shigella</i>	—	—
0,95	<i>Bacillus</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Citrobacter</i> , <i>Clostridium</i> *, <i>Enterobacter</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> *, <i>Pseudomonas</i> *, <i>Salmonella</i> *, <i>Serratia</i> , <i>Vibrio</i> , <i>Micrococcus</i> *	—	—
0,94	<i>Microbacterium</i>	—	—
0,93	—	—	<i>Rhizopus</i> , <i>Mucor</i>
0,92	<i>Salmonella</i> *	<i>Rhodotomila</i>	—
0,91	<i>Corynebacterium</i> , <i>Staphylococcus</i> *	—	—
0,90	<i>Micrococcus</i> *	<i>Saccharomyces</i> *	—
0,88	—	<i>Candida</i> , <i>Debaryomyces</i> , <i>Hanseniaspora</i> , <i>Torulopsis</i> *	<i>Cladosporium</i>
0,86	<i>Staphylococcus</i> *	—	—
0,80	—	<i>Saccharomyces</i> *	<i>Aspergillus</i> *, <i>Penicillium</i>
0,75	<i>Halobacterium</i>	—	<i>Aspergillus</i> *
0,62	—	<i>Saccharomyces</i> *, <i>Torulopsis</i> *	—

* Некоторые штаммы.

мальные значения a_w , необходимые для роста микроорганизмов в молочных продуктах (по данным зарубежных и отечественных авторов).

Как видно из данных табл. 2.2, при $a_w \geq 0,95$ происходит развитие многих технически вредных и патогенных бактерий (за исключением сальмонелл и стафилококков, которые могут развиваться при $a_w = 0,92$ и ниже). При a_w ниже 0,85 прекращается рост большинства бактерий, дрожжи перестают развиваться при a_w ниже 0,80 (за исключением осмофильных видов *Saccharomyces*, *Torulopsis* и др.), а при $a_w = 0,70$ и ниже развиваются лишь некоторые виды плесеней.

Предельные значения активности воды a_w для роста молочнокислых и пропионовокислых бактерий составляют — для *Lac. lactis* — 0,92...0,96; *Str. thermophilus* — 0,93...0,98; лактобактерий — 0,93...0,96; для *P. schermanii* — 0,95.

Как известно, снижение величины a_w в пищевых продуктах может быть достигнуто частичным или полным удалением из него свободной влаги или переводом ее в связанную форму путем добавления сахара, хлорида натрия, белков или других водосвязывающих веществ.

БЕЛКИ МОЛОКА

Азот в молоке представлен в двух фракциях: белках, составляющих около 95% и небелковых азотистых веществах, на которые приходится около 5%.

Белки являются самым важным компонентом коровьего молока. В молоке обнаружена целая уникальная белковая система, являющаяся источником пищевых белков высокой биологической ценности. Среди них можно выделить две главные группы: казеин и сывороточные белки, среднегодовое содержание которых составляло в 1999 г. 3,1% с колебаниями от 2,8 до 3,4%.

Белки молока разнообразны по строению, физико-химическим, биологическим и функциональным свойствам. Как известно, белки молока всех млекопитающих необходимы для обеспечения быстрого роста и нормального развития новорожденных. Кроме того, белки коровьего молока имеют особое значение в питании человека.

Современная номенклатура и характеристика белков

Общепринятой во всем мире считается номенклатура белков молока, разработанная и опубликованная Комитетом по номенклатуре

Таблица 2.3. Номенклатура и свойства основных белков молока

Белок и предлагаемое сокращение	Содержание в обезжиренном молоке		Молекулярная масса, кДа	Изоэлектрическая точка, pH	Генетический вариант
	% от общего количества белков	г/100 мл			
Казеин (Кн)	78...85	2,1...2,8			
В том числе:					
α_{s1} -казеин (α_{s1} -Кн)		0,9...1,2	22,1...23,7	4,44...4,76	A, B, C, D, E
α_{s2} -казеин (α_{s2} -Кн)		0,2	25,2	—	A, B, C, D
β -казеин (β -Кн)		0,7...1,1	23,9...24,0	4,83...5,07	A ₁ , A ₂ , A ₃ , B, C, D, E
κ -казеин (κ -Кн)		0,3	19,0	5,45...5,77	A, B
Сывороточные белки	15...22	0,4...0,7			
В том числе:					
β -лактоглобулин (β -Лг)		0,2...0,4	18,2...19,0	5,13	A, B, C, D, E, F, G
α -лактальбумин (α -Лл)		0,1...0,2	14,1...14,2	4,2...4,5	A, B
альбумин сыворотки крови (СА)		0,04	66,3	4,7...4,9	A
иммуноглобулины (Иг)		0,04...0,09			
В том числе:					
иммуноглобулин G ₁ (Иг G ₁)		0,03...0,06	153...163	5,5...6,8	—
иммуноглобулин G ₂ (Иг G ₂)		0,005...0,01	146...154	7,5...8,3	—
иммуноглобулин A (Иг A)		0,005...0,01	385...417	—	—
иммуноглобулин M (Иг M)		0,005...0,01	960...1000	—	—

и методологии молочных белков Американской ассоциации молочной промышленности (ADSA). В табл. 2.3 представлены номенклатура и свойства белков молока согласно пятой ревизии (Eigel et al.). Однако содержание белков дано с учетом действительного его количества в закупаемом заводами молоке в РФ. Из таблицы видно, что коровье молоко содержит 6 главных белков: α_{s1} -казеин, α_{s2} -казеин, β -казеин, κ -казеин, β -лактоглобулин (β -Лг) и α -лактальбумин (α -Лд). Кроме того, в молоке имеется небольшое количество других белков — альбумина сыворотки крови, иммуноглобулинов и лактоферрина. Также в молоке имеются производные (фрагменты) β -фракции казеина: γ_1 -, γ_2 -, γ_3 -казеины, компоненты 5, 8 «быстрый», 8 «медленный» и компонент 3 протеозо-пептонов.

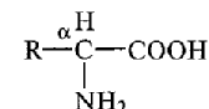
Биологические функции белков. Биологические функции молочных белков, как и любых других животных белков, многообразны. Так, казеины (казеин) молока, являются собственно пищевыми белками, выполняя в организме млекопитающих весьма важные структурные (пластические) функции. Они максимально расщепляются пищеварительными протеазами в нативном состоянии, в то время как обычно глобулярные белки приобретают эту способность только после денатурации (М. П. Черников). Казеины обладают свойством свертываться в желудке новорожденного с образованием сгустков высокой степени дисперсности. Кроме того, они являются источником кальция, фосфора и магния, а также целого ряда физиологически активных пептидов, регулирующих процесс пищеварения (уровень желудочной секреции).

Не менее важными биологическими функциями обладают сывороточные белки. Так, иммуноглобулины выполняют защитную функцию, являясь носителями пассивного иммунитета, лактоферрин и другие белки — лизоцим, лактопероксидаза, ксантиноксидаза, относящиеся к ферментам молока, обладают антибактериальными свойствами.

Многие белки молока выполняют транспортную роль. Например, казеин транспортирует в кишечник новорожденного Ca, P и Mg, лактоферрин — Fe, β -лактоглобулин — витамин A и т.д.

Некоторым белкам свойственна регуляторная функция. Так, α -лактальбумин регулирует действие фермента галактозилтрансферазы, направляя его на синтез лактозы, а не других олигосахаридов; компонент 3 протеозо-пептонов выполняет функции ингибитора липопроотеидлипазы; β -лактоглобулин — ингибитора плазмينا.

Аминокислотный состав белков. Белки молока содержат почти все аминокислоты, обычно встречающиеся в белках. Аминокислоты белков относятся к α -аминокислотам L-формы и имеют общую формулу:



В состав белков молока входят как циклические, так и ациклические аминокислоты — нейтральные, кислые и основные, причем преобладают кислые (табл. 2.4). По содержанию и соотношению незаменимых аминокислот белки молока относятся к биологически полноценным белкам. Количество отдельных групп аминокислот в

Таблица 2.4. Аминокислотный состав белков молока

Аминокислота	Сокращенное обозначение	Содержание в полипептидной цепи					
		α_{s1} -Кн В	α_{s2} -Кн А	β -Кн А	κ -Кн В	β -Лг	α -Лд
Аспарагиновая кислота	Асп	7	4	4	4	10	9
Аспаратин	Аспн	8	14	5	7	5	12
Треонин	Тре	5	15	9	14	8	7
Серин	Сер	8	6	11	12	7	7
Серинфосфат	Сер Р	8	11	5	1	—	—
Глутаминовая кислота	Глу	24	25	18	13*	16	8
Глутамин	Глн	15	25	18	13*	16	8
Пролин	Про	17	10	35	20	8	2
Глицин	Гли	9	2	5	2	4	6
Аланин	Ала	9	8	5	15	15	3
Цистеин	Цис	—	2	—	2	5	8
Валин	Вал	11	14	19	11	9	6
Метионин	Мет	5	4	6	2	4	1
Изолейцин	Иле	11	11	10	13	10	8
Лейцин	Лей	17	13	22	8	22	13
Тирозин	Тир	10	12	4	9	4	4
Фенилаланин	Фен	8	6	9	4	4	4
Лизин	Лиз	14	24	11	9	15	12
Гистидин	Гис	5	3	5	3	2	3
Триптофан	Три	2	2	1	1	2	4
Аргинин	Арг	6	6	4	5	3	1
Всего		199	207	209	169	162	123

белках, определяемое породой, индивидуальными особенностями животных, стадией лактации, сезоном и другими факторами, обуславливает их физико-химические свойства. Основные белки молока по сравнению с глобулярными белками других пищевых продуктов содержат сравнительно много лейцина, изолейцина, лизина, глутаминовой кислоты, а казеин — также серина и пролина (по сравнению с женским молоком оно содержит мало цистеина и образуемого из него таурина, но много метионина и фенилаланина).

Структура белков. Как известно, для характеристики строения белков введены понятия о первичной, вторичной, третичной, а для некоторых белков и четвертичной структурах, то есть последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи, порядок ее пространственной организации и характер комбинации субъединиц. В настоящее время известны первичные структуры всех фракций казеина, α -лактальбумина, β -лактоглобулина, а также альбумина сыроворотки крови, лактоферрина. Получены некоторые данные о вторичной, третичной и четвертичной структурах основных белков молока и предложены модели структуры мицелл казеина, которые подробно рассмотрены в гл. 3.

Таблица 2.5. Структурные характеристики основных белков молока

Характеристика	α_1 -Кн	α_2 -Кн	β -Кн	κ -Кн	β -Лг	α -Ла
Содержание в молекуле:						
аминокислотных остатков	199	207	209	169	162	123
фосфатных групп	8	11	5	1	0	0
остатков цистеина	0	2	0	2	5	8
остатков пролина	17	10	35	20	8	2
Вторичная структура, содержание в молекуле, %:						
α -спирали	0...2	0	9...10	23	15	26
параллельной β -структуры	0...7	0...6	13...25	31	50	14
антипараллельной β -структуры	0	0	0	24	18	0
неупорядоченной структуры	90...98	0	66...77	22	17	60
Средняя гидрофобность, кал/остаток	1240	997	1320	1200	1080	1022
Чувствительности:						
к кальцию	++	+++	+	—	—	—
к сычужному ферменту	+	—	+	+++	—	—

Примечание: «+» — низкая чувствительность; «++» — средняя чувствительность; «+++» — высокая чувствительность; «—» — чувствительность отсутствует.

Анализ первичной структуры и некоторых структурных характеристик фракций казеина, представленных в табл. 2.5, показывает, что фракции содержат большое число остатков пролина, неравномерно расположенные вдоль пептидных цепей фосфосериновые остатки и неполярные аминокислоты и имеют высокое значение средней гидрофобности, рассчитанной по шкале Бигелоу. Все это обуславливает слабую спирализацию его полипептидной цепи, наличие неупорядоченной структуры и значительную чувствительность белка к ионам кальция, способность к самоассоциации.

Полипептидные цепи β -Лг и α -Ла имеют значительное количество спирализованных участков — 15% и 26% α -спирали и 68% и 14% параллельной и антипараллельной β -структуры (см. табл. 2.5).

Необходимо отметить, что белки молока обладают рядом ценных функциональных свойств (водосвязывающей способностью, вязкостью, гелеобразованием, эмульгированием, пенообразованием и др.), позволяющих использовать их концентраты в качестве ценных компонентов разнообразных комбинированных пищевых продуктов.

Казеин — основной белок молока

Количество казеина в коровьем молоке колеблется от 2,1 до 2,8%. Элементарный состав нефракционированного казеина (в %) следующий: углерод — 53,1; водород — 7,1; кислород — 22,8; азот — 15,4*, сера — 0,82; фосфор — 0,8.

На практике под казеином понимают смесь фосфопротеидов, осаждаемых из обезжиренного молока при подкислении до pH 4,6...4,7. По определению Кинселлы, казеин — это группа гетерогенных фосфопротеидов, самоассоциирующихся в мицеллы в присутствии кальция, цитратов и фосфатов. Действительно, основная часть казеина (около 95%) в молоке содержится в виде казеиновых мицелл и лишь незначительная часть (около 5%) — в виде мономеров, полимеров фракций казеина и субмицелл, имеющих размер менее 20...40 нм. Последнюю форму казеина называют растворимым казеином, его количество зависит от температуры и продолжительности хранения молока.

Очищенный казеин, выделенный из молока с помощью уксусной кислоты, представляет собой аморфный порошок белого цвета, без

* Общий белок молока содержит 15,67% азота, поэтому при определении содержания белка найденное при анализе методом Кьельдаля количество азота умножают на коэффициент 6,38 (100/15,67 = 6,38).

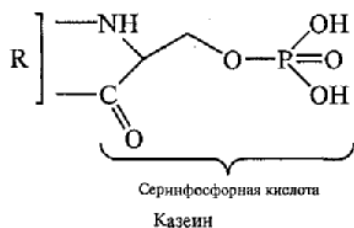
запах и вкуса, практически нерастворимый в воде, растворимый в слабых растворах щелочей, солей щелочных и щелочноземельных металлов и минеральных кислот. Он может быть разделен на фракции, различающиеся по составу и свойствам.

Физико-химические свойства. В растворе казеин имеет ряд свободных функциональных групп, которые обуславливают его заряд, характер взаимодействия с водой (гидрофильные свойства) и способность вступать в химические реакции.

Носителями отрицательных зарядов и кислых свойств казеина являются β - и γ -карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, гидроксильные группы фосфорной кислоты, а также карбоксильные группы сиаловой кислоты гликомакропептидов κ -казеина; носителями положительных зарядов и основных свойств — ϵ -аминогруппы лизина, гуанидиновые группы аргинина и имидазольные группы гистидина.

При pH свежего молока 6,6...6,7 казеин имеет отрицательный заряд. Равенство положительных и отрицательных зарядов (изоэлектрическое состояние белка) наступает в кислой среде при pH 4,6...4,7 (или pH 4,6...5,0).

Казеин принадлежит к фосфопротеидам — в своем составе содержит фосфорную кислоту (органический фосфор), присоединенную моноэфирной связью к остаткам серина:



Своими полярными группами и пептидными группировками главных цепей казеин связывает значительное количество воды — около 3,7 г на 1 г белка. Гидрофильные свойства казеина зависят от структуры, величины заряда молекул, pH среды, концентрации в ней солей, а также других факторов.

Способность казеина связывать воду имеет большое практическое значение. От гидрофильных свойств казеина зависит устойчивость мицелл белка в сыром, пастеризованном и стерилизованном молоке.

В процессе высокотемпературной тепловой обработки молока происходит взаимодействие денатурированного β -лактоглобулина с казеиновыми мицеллами, в результате чего гидрофильные свойства казеина усиливаются. От интенсивности этого взаимодействия зависят структурно-механические свойства белковых сгустков, образующихся при выработке кисломолочных продуктов и сыра. Гидрофильные свойства казеина и продуктов его распада также определяют водосвязывающую и влагоудерживающую способность сырной массы при созревании сыра, то есть консистенцию готового продукта.

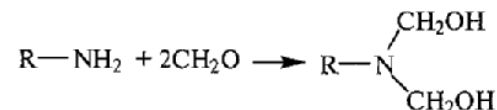
Кроме того, казеин и различные казеинаты находят широкое использование в качестве белковых добавок, стабилизаторов структуры при производстве молочных, мясных, рыбных и других пищевых продуктов.

Казеин подобно всем белкам обладает амфотерными свойствами — способен проявлять как кислые, так и щелочные свойства:



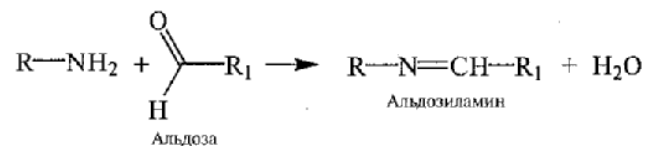
В молоке казеин имеет явно выраженные кислые свойства. Его свободные карбоксильные группы дикарбоновых аминокислот и гидроксильные группы фосфорной кислоты легко взаимодействуют с ионами солей щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), образуя казеинаты. При иодировании тирозина, входящего в состав белка, образуется иодказеин, который сейчас стали широко применять в молочной и хлебопекарной промышленности для ликвидации иодной недостаточности населения.

Свободные аминогруппы казеина могут взаимодействовать с альдегидами, например, с формальдегидом:



Эта реакция лежит в основе определения содержания белков в молоке методом формольного титрования.

Взаимодействием свободных аминогрупп казеина (в первую очередь ϵ -аминогрупп лизина) с альдегидными группами лактозы объясняется первая стадия реакции Майяра:



Фракционный состав. Казеин, полученный из обезжиренного молока осаждением кислотой при pH 4,6...4,7 является гетерогенным белком, то есть при электрофорезе образует несколько фракций с разной подвижностью.

В 50...70 годах XX в. дифференциацию казеинов проводили именно по величине электрофоретической подвижности в полиакриламидном или крахмальном геле, содержащем мочевины. В настоящее время основой для классификации и идентификации казеинов служит первичная структура их полипептидных цепей. Согласно последней классификации казеины делятся на α_{s1} -, α_{s2} -, β - и κ -казеины, среднее содержание которых соответственно составляет 40, 10, 38 и 12% от всего казеина (Eigel et al.).

Фракции казеина синтезируются в клетках молочной железы, имеют генетические варианты, являются фосфопротеидами, а κ -казеин принадлежит к фосфогликопротеидам; α_{s1} -, α_{s2} - и β -казеины чувствительны к ионам кальция, κ -казеин — не чувствителен, но осаждается сычужным ферментом.

Все фракции казеина характеризуются значительной термоустойчивостью, гидрофобны, обладают дифильными свойствами, то есть являются сравнительно сильными ПАВ, характеризуются наличием в структуре незначительного количества α -спирали и β -структуры (см. табл. 2.5).

α_{s1} -Казеин (α_{s1} -Кн). Это основная фракция казеина, являющаяся смесью двух белков — главного и минорного компонентов, имеющих одинаковую первичную структуру, но отличающихся степенью фосфорилирования. Главный компонент α_{s1} -Кн содержит 8 фосфосериновых остатков, а минорный компонент — 9 остатков. Оба компонента характеризуются значительной чувствительностью к ионам кальция. Фракция имеет пять генетических вариантов (А, В, С, D и Е), отличающихся друг от друга как содержанием отдельных аминокислот, так и их расположением в полипептидной цепи. На рис. 2.1 представлена первичная структура α_{s1} -казеина главного генетического варианта В (α_{s1} -Кн В-8Р).

H ₂ N-	Арг-	Про-	Лиз-	Гис-	Про-	Иле-	Лиз-	Гис-	Гли-	10
	Лей-	Про-	Гли-	Глу-	Вал-	Лей-	Асп-	Глу-	Асп-	20
	Лей-	Арг-	Фен-	Фен-	Вал-	Ала-	Про-	Фен-	Про-	30
	Вал-	Фен-	Гли-	Лиз-	Глу-	Лиз-	Вал-	Асп-	Глу-	40
	Сер-	Лиз-	Асп-	Иле-	Гли-	Сер-	Глу-	Сер-	Тре-	50
						Р		Р		60
	Асп-	Гли-	Ала-	Мет-	Глу-	Асп-	Иле-	Лиз-	Гли-	70
	Глу-	Ала-	Глу-	Сер-	Иле-	Сер-	Сер-	Сер-	Глу-	80
				Р		Р	Р	Р		90
	Иле-	Вал-	Про-	Асп-	Сер-	Вал-	Глу-	Гли-	Лиз-	100
				Р						110
	Иле-	Гли-	Лиз-	Глу-	Асп-	Вал-	Про-	Сер-	Глу-	120
	Тир-	Лей-	Гли-	Тир-	Лей-	Глу-	Гли-	Лей-	Лей-	130
	Лей-	Лиз-	Лиз-	Тир-	Лиз-	Вал-	Про-	Гли-	Лей-	140
	Иле-	Вал-	Про-	Асп-	Сер-	Ала-	Глу-	Глу-	Арг-	150
					Р					160
	Гис-	Сер-	Мет-	Лиз-	Глу-	Гли-	Иле-	Гис-	Ала-	170
	Гли-	Лиз-	Глу-	Про-	Мет-	Иле-	Гли-	Вал-	Асп-	180
	Глу-	Лей-	Ала-	Три-	Фен-	Три-	Про-	Глу-	Лей-	190
	Арг-	Гли-	Фен-	Тир-	Гли-	Лей-	Асп-	Ала-	Тир-	200
	Сер-	Гли-	Ала-	Три-	Тир-	Тир-	Вал-	Про-	Лей-	210
	Тре-	Гли-	Тир-	Тре-	Асп-	Ала-	Про-	Сер-	Фен-	220
	Асп-	Иле-	Про-	Асп-	Про-	Иле-	Гли-	Сер-	Глу-	230
	Сер-	Глу-	Лиз-	Тре-	Тре-	Мет-	Про-	Лей-	Три-	240
										СООН

Рис. 2.1. Первичная структура α_{s1} -казеина варианта В (α_{s1} -Кн В-8Р)

Примечание. Цифры на схеме обозначают номера аминокислотных остатков, данных в трехбуквенных символах; Р — остаток фосфорной кислоты.

Фракция содержит повышенное количество аспарагиновой кислоты, а также лизина и тирозина, но в ней отсутствует цистеин.

α_{s_2} -Казеин (α_{s_2} -Кн). К α_{s_2} -Кн относятся компоненты α_2 -казеина, которые отличаются друг от друга лишь степенью фосфорилирования (содержат от 10 до 13 фосфосериновых остатков). На рис. 2.2 представлена первичная структура α_{s_2} -казеина генетического варианта А (α_{s_2} -Кн А-11Р). Фракция содержит 2 остатка цистеина, имеет низкую гидрофобность, очень чувствительна к ионам кальция, но не чувствительна к действию сычужного фермента.

β -Казеин (β -Кн). На рис. 2.3 показана первичная структура β -Кн А₂-5Р, представляющая собой полипептидную цепь, которая содержит 5 фосфатных групп (известно семь ее генетических вариантов). Фракция характеризуется повышенным содержанием валина, лейцина, пролина, пониженным — аланина, аспарагиновой кислоты и отсутствием цистеина (см. табл. 2.5). β -Кн не чувствителен к ионам кальция при 4°C, но осаждается ими при 35°C.

Выяснено, что β -казеины после секреции могут гидролизываться под действием плазмينا молока, в результате чего образуются фрагменты β -Кн, ранее называемые γ -казеинами (молекулярной массой от 12 000 до 20 000) и компонентами протеозо-пептонов (молекулярной массой от 4000 до 14 000). Пептидные связи полипептидной цепи β -Кн, гидролизываемые плазмином, на рис. 2.3 отмечены стрелками (см. связи около остатков Лиз в положениях 28, 105 и 107). Комитет ADSA рекомендует называть γ -казеины и компоненты 5 и 8 протеозо-пептонов β -казеинами, указывая в скобках аминокислотную последовательность соответствующего фрагмента. Например, γ_1 -казеин следует называть β -Кн (фрагмент 29...209), γ_2 -казеин — β -Кн (фрагмент 106...209), γ_3 -казеин — β -Кн (фрагмент 108...209), компонент 5 протеозо-пептонов — β -Кн (фрагмент 1...105), компонент 8 «быстрый» — β -Кн (фрагмент 1...28) и т.д.

Таким образом, после выхода β -Кн из состава казеиновых мицелл во время длительного хранения молока происходит его протеолиз с образованием нежелательных γ -казеинов и протеозо-пептонов, ухудшающих технологические свойства молока. Нормальное свежее молоко содержит около 3% γ -казеинов, однако их количество повышается (до 10% и выше) в конце лактации, при заболевании животных маститом, а также в результате нарушения режима кормления животных (при дефиците в рационах протеина).

H ₂ N-	Лиз-	Асп-	Тре-	Мет-	Глу-	Гис-	Вал-	Сер-	Сер-	10
								Р	Р	Сер-
	Глу-	Глу-	Сер-	Иле-	Иле-	Сер-	Гли-	Глу-	Тре-	Р 20
			Р							Тир-
	Лиз-	Гли-	Глу-	Лиз-	Асп-	Мет-	Ала-	Иле-	Асп-	30
	Сер-	Лиз-	Глу-	Асп-	Лей-	Цис-	Сер-	Тре-	Фен-	Про-
	Лиз-	Глу-	Вал-	Вал-	Арг-	Асп-	Ала-	Асп-	Глу-	40
	Гли-	Тир-	Сер-	Иле-	Гли-	Сер-	Сер-	Сер-	Глу-	Цис-
						Р	Р	Р		50
Сер-	Ала-	Глу-	Вал-	Ала-	Тре-	Глу-	Глу-	Вал-	Лиз-	60
Р										70
Иле-	Тре-	Вал-	Асп-	Асп-	Лиз-	Гис-	Тир-	Гли-	Лиз-	80
Ала-	Лей-	Асп-	Глу-	Иле-	Асп-	Глу-	Фен-	Тир-	Гли-	90
Лиз-	Фен-	Про-	Гли-	Тир-	Лей-	Гли-	Тир-	Лей-	Гли-	100
Гли-	Гли-	Про-	Иле-	Вал-	Лей-	Асп-	Про-	Три-	Асп-	110
Гли-	Вал-	Лиз-	Арг-	Асп-	Ала-	Вал-	Про-	Иле-	Тре-	120
Про-	Тре-	Лей-	Асп-	Арг-	Глу-	Гли-	Лей-	Сер-	Тре-	130
								Р		140
Сер-	Глу-	Глу-	Асп-	Сер-	Лиз-	Лиз-	Тре-	Вал-	Асп-	150
Р										160
Мет-	Глу-	Сер-	Тре-	Глу-	Вал-	Фен-	Тре-	Лиз-	Лиз-	170
		Р								180
Тре-	Лиз-	Лей-	Тре-	Глу-	Глу-	Глу-	Лиз-	Асп-	Арг-	190
Лей-	Асп-	Фен-	Лей-	Лиз-	Лиз-	Иле-	Сер-	Гли-	Арг-	200
										210
Тир-	Гли-	Лиз-	Фен-	Ала-	Лей-	Про-	Гли-	Тир-	Лей-	220
Лиз-	Тре-	Вал-	Тир-	Гли-	Гис-	Гли-	Лиз-	Ала-	Мет-	230
Лиз-	Про-	Три-	Иле-	Гли-	Про-	Лиз-	Тре-	Лиз-	Вал-	240
Иле-	Про-	Тир-	Вал-	Арг-	Тир-	Лей-	СООН			250

Рис. 2.2. Первичная структура α_{s_2} -казеина варианта А (α_{s_2} -Кн А-11Р)

H ₂ N	Арг	Глу	Лей	Глу	Глу	Лей	Асп	Вал	Про	10	Гли	—
—	Глу	Иле	Вал	Глу	Сер	Лей	Сер	Сер	Сер	20	Глу	—
				↓	↓		↓	↓	↓			
				Р			Р	Р	Р	Плазмин		
—	Глу	Сер	Иле	Тре	Арг	Иле	Асп	Лиз	Лиз	30	Иле	—
—	Глу	Лиз	Фен	Гли	Сер	Глу	Глу	Гли	Гли	40	Гли	—
					↓							
					Р					50		
—	Тре	Глу	Асп	Глу	Лей	Гли	Асп	Лиз	Иле	60	Гис	—
—	Про	Фен	Ала	Гли	Тре	Гли	Сер	Лей	Вал	70	Тир	—
—	Про	Фен	Про	Гли	Про	Иле	Про	Асп	Сер	80	Лей	—
—	Про	Гли	Асп	Иле	Про	Про	Лей	Тре	Гли	90	Тре	—
—	Про	Вал	Вал	Вал	Про	Про	Фен	Лей	Гли	100	Про	—
—	Глу	Вал	Мет	Гли	Вал	Сер	Лиз	Вал	Лиз	110	Глу	—
					↓	↓	↓	↓	↓			
					105	106	107	108				
—	Ала	Мет	Ала	Про	Лиз	Гис	Лиз	Глу	Мет	120	Про	—
—	Фен	Про	Лиз	Тир	Про	Вал	Гли	Про	Фен	130	Тре	—
—	Глу	Сер	Гли	Сер	Лей	Тре	Лей	Тре	Асп	140	Вал	—
—	Глу	Асп	Лей	Гис	Лей	Про	Про	Лей	Лей	150	Лей	—
—	Гли	Сер	Три	Мет	Гис	Гли	Про	Гис	Гли	160	Про	—
—	Лей	Про	Про	Тре	Вал	Мет	Фен	Про	Про	170	Гли	—
—	Сер	Вал	Лей	Сер	Лей	Сер	Гли	Сер	Лиз	180	Вал	—
—	Лей	Про	Вал	Про	Глу	Лиз	Ала	Вал	Про	190	Тир	—
—	Про	Гли	Арг	Асп	Мет	Про	Иле	Гли	Ала	200	Фен	—
—	Лей	Лей	Тир	Гли	Гли	Про	Вал	Лей	Гли	210	Про	—
—	Вал	Арг	Гли	Про	Фен	Про	Иле	Иле	Вал	220	СООН	

Рис. 2.3. Первичная структура β-казеина варианта A₂ (β-Кн A₂-5P)

κ-Казеин (κ-Кн). κ-Казеин состоит из одного главного компонента, не содержащего углеводов, и шести минорных компонентов, относящихся к гликопротеидам.

Первичная структура главного компонента κ-казеина (κ-Кн В-1Р) представлена на рис. 2.4. Это полипептидная цепь, содержащая 169 остатков аминокислот (в том числе два остатка цистеина) и одну фосфатную группу. Известны два генетических варианта κ-казеина — А и В.

Гликолизированные компоненты κ-казеина содержат от одной до трех углеводных цепей в виде три- и тетрасахаридов, состоящих из N-ацетилгалактозамина, галактозы и N-ацетилнейрамина, или сиаловой кислоты. Олигосахариды присоединяются к κ-казеину О-гликозидной связью. Местами их присоединения являются, по-видимому, остатки треонина в положениях 131, 133 или 135.

κ-Казеин в отличие от α_{s1}- и β-казеинов содержит только один фосфосериновый остаток (возможно, что некоторые компоненты имеют два остатка), поэтому практически не присоединяет ионы кальция, то есть не теряет растворимость в их присутствии. При ассоциации с α_{s1}- и β-казеинами κ-казеин образует стабильные мицеллы и таким образом защищает последние от осаждения ионами кальция.

Известно, что κ-казеин не активно гидролизует плазмином, но содержит чувствительную к сычужному ферменту (химозину) пептидную связь, образованную остатками фенилаланина в положении 105 и метионина в положении 106 (см. рис. 2.4). Продуктами гидролиза κ-казеина являются гидрофобный пара-κ-казеин (аминокислотные остатки с 1 по 105) и гидрофильные гликомакропептиды (остатки со 106 по 169).

Гликомакропептиды имеют молекулярную массу 6000...8000, содержат много серина, треонина и глутаминовой кислоты, характеризуются высоким отрицательным зарядом, обладают, по данным М. П. Черникова с сотрудниками, физиологической активностью.

Сывороточные белки

Под термином «сывороточные белки» обычно принято считать группу азотистых соединений молока, которые остаются в плазме молока (сыворотке) после осаждения казеина при рН 4,6...4,7.

Пиро	Глу	—	Глу	—	Гли	—	Асн	—	Гли	—	Глу	—	Гли	—	Про	—	Иле	—	Арг ¹⁰	—
—	Цис	—	Глу	—	Лиз	—	Асп	—	Глу	—	Арг	—	Фен	—	Сер	—	Сер	—	Асп ²⁰	—
—	Лиз	—	Иле	—	Ала	—	Лиз	—	Тир	—	Иле	—	Про	—	Иле	—	Гли	—	Тир ³⁰	—
—	Вал	—	Лей	—	Сер	—	Арг	—	Тир	—	Про	—	Сер	—	Тир	—	Гли	—	Лей ⁴⁰	—
—	Асн	—	Тир	—	Тир	—	Гли	—	Гли	—	Лиз	—	Про	—	Вал	—	Ала	—	Лей ⁵⁰	—
—	Иле	—	Асн	—	Асн	—	Гли	—	Фен	—	Лей	—	Про	—	Тир	—	Ала	—	Лей ⁶⁰	—
—	Тир	—	Ала	—	Лиз	—	Про	—	Ала	—	Ала	—	Вал	—	Арг	—	Сер	—	Про ⁷⁰	—
—	Ала	—	Гли	—	Иле	—	Лей	—	Гли	—	Три	—	Гли	—	Вал	—	Лей	—	Сер ⁸⁰	—
—	Асп	—	Тре	—	Вал	—	Про	—	Ала	—	Лиз	—	Сер	—	Цис	—	Гли	—	Ала ⁹⁰	—
—	Гли	—	Про	—	Тре	—	Тре	—	Мет	—	Ала	—	Арг	—	Бис	—	Про	—	Бис ¹⁰⁰	—
—	Про	—	Бис	—	Лей	—	Сер	—	Фен	—	Мет	—	Ала	—	Иле	—	Про	—	Про ¹¹⁰	—
—	Лиз	—	Лиз	—	Асн	—	Гли	—	Асп	—	Лиз	—	Тре	—	Глу	—	Иле	—	Про ¹²⁰	—
—	Тре	—	Иле	—	Асн	—	Тре	—	Иле	—	Ала	—	Сер	—	Гли	—	Глу	—	Про ¹³⁰	—
—	Тре	—	Сер	—	Тре	—	Про	—	Тре	—	Иле	—	Глу	—	Ала	—	Вал	—	Глу ¹⁴⁰	—
—	Сер	—	Тре	—	Вал	—	Ала	—	Тре	—	Лей	—	Глу	—	Ала	—	Сер	—	Про ¹⁵⁰	—
—	Глу	—	Вал	—	Иле	—	Глу	—	Сер	—	Про	—	Про	—	Глу	—	Иле	—	Асн ¹⁶⁰	—
—	Тре	—	Вал	—	Гли	—	Вал	—	Тре	—	Сер	—	Тре	—	Ала	—	Ала ¹⁶⁹	—	СООН	—

Рис. 2.4. Первичная структура к-казеина варианта В (к-Кн В-1Р)

Примечание. Пиролу — диоксизованная глутаминовая кислота.

Главными представителями сывороточных белков следует считать β -лактоглобулин и α -лактальбумин — первый составляет около 50% (50...54%) этих белков, второй — около 20% (20...25%). Остальное количество сывороточных белков приходится на альбумин сыворотки крови, иммуноглобулины, лактоферрин и другие минорные белки. В отличие от казеинов сывороточные белки не ассоциируют друг с другом и не осаждаются в изoeлектрической точке, их молекулярная масса колеблется в широком интервале — от 14,1 до 66,3 кДа и выше (см. табл. 2.3). Они проявляют генетический полиморфизм, полипептидные цепи белковых молекул не содержат фосфорных эфиров, отличаются большим количеством серосодержащих аминокислот.

Сывороточные белки не гидролизуются плазмином и сычужным ферментом, по сравнению с казеином менее чувствительны к кальцию, но более чувствительны к нагреванию.

β-Лактоглобулин (β-Лг). β-Лактоглобулин является наиболее важным в количественном отношении сывороточным белком (на его долю приходится около половины всех белков сыворотки и его содержание в молоке составляет 0,2...0,4%). Молекула β-Лг состоит из 162 аминокислотных остатков и имеет молекулярную массу около 18 300. В молоке β-Лг находится в виде димера.

Белок имеет две дисульфидные связи, соединяющие остатки цистеина в положениях 66 и 160 и 106 и 119 (или 106 и 121) и одну свободную сульфгидрильную группу у остатка цистеина в положении 121 (или 119). Свободная сульфгидрильная группа β-Лг располагается внутри свернутой полипептидной цепи, но «обнажается» в результате тепловой денатурации белка, способствуя их самоассоциации с образованием полимеров или комплексообразованию с казеиновыми мицеллами. Образующиеся комплексы влияют на технологические свойства молока — термостойкость и способность к сычужному свертыванию.

Известны семь генетических вариантов β -Лг; на рис. 2.5 представлена первичная структура наиболее распространенного генетического варианта В.

α-Лактальбумин (α-Ла). В количественном отношении α-лактальбумин является вторым белком сыворотки (его содержание составляет 0,1...0,2%). Это компактный глобулярный белок, частицы которого имеют самые малые размеры по сравнению с частицами других сывороточных белков. α-Лактальбумин имеет в основном два генетических варианта; на рис. 2.6 показана аминокислотная последовательность α-Ла генетического варианта В (вторичную

H ₂ N-	Лей-	Иле-	Вал-	Тре-	Гли-	Тре-	Мет-	Лиз-	Гли-	10
	Асп-	Иле-	Гли-	Лиз-	Вал-	Ала-	Гли-	Тре-	Три-	Лей-
										20
	Сер-	Лей-	Ала-	Мет-	Ала-	Ала-	Сер-	Асп-	Иле-	30
										40
	Лей-	Лей-	Асп-	Ала-	Гли-	Сер-	Ала-	Про-	Лей-	Арг-
										50
	Вал-	Тир-	Вал-	Глу-	Глу-	Лей-	Лиз-	Про-	Тре-	Про-
										60
	Глу-	Гли-	Асп-	Лей-	Глу-	Иле-	Лей-	Лей-	Гли-	Лиз-
										70
	Три-	Глу-	Асп-	Гли-	Глу-	Цис-	Ала-	Гли-	Лиз-	Лиз-
										80
	Иле-	Иле-	Ала-	Глу-	Лиз-	Тре-	Лиз-	Иле-	Про-	Ала-
										90
	Вал-	Фен-	Лиз-	Иле-	Асп-	Ала-	Лей-	Асп-	Глу-	Асп-
										100
	Лиз-	Вал-	Лей-	Вал-	Лей-	Асп-	Тре-	Асп-	Тир-	Лиз-
										110
	Лиз-	Тир-	Лей-	Лей-	Фен-	Цис-	Мет-	Глу-	Асп-	Сер-
										120
	Ала-	Глу-	Про-	Глу-	Гли-	Сер-	Лей-	Ала-	Цис-	Гли-
	SH									130
	Цис-	Лей-	Вал-	Арг-	Тре-	Про-	Глу-	Вал-	Асп-	Асп-
										140
	Глу-	Ала-	Лей-	Глу-	Лиз-	Фен-	Асп-	Лиз-	Ала-	Лей-
										150
	Лиз-	Ала-	Лей-	Про-	Мет-	Гис-	Иле-	Арг-	Лей-	Сер-
										160
	Фен-	Асп-	Про-	Тре-	Гли-	Лей-	Глу-	Глу-	Гли-	Цис-
										162
	Гис-	Иле-	COOH							

Рис. 2.5. Первичная структура β-лактоглобулина В

структуру см. в табл. 2.5). α-Ла богат лизином, лейцином, треонином, триптофаном и цистеином, молекула белка содержит четыре дисульфидные связи:

Рядом исследователей показано наличие минорных компонентов α-Ла, некоторые из них содержат углеводы.

Японские исследователи установили, что α-Ла является металлопротеидом, так как обладает способностью связывать ионы кальция. Предполагают, что присоединенный кальций играет важную роль в стабилизации третичной структуры белка.

α-Ла считается наиболее термостабильным сывороточным белком: для его коагуляции при pH 7 необходимо нагревание молока до

H ₂ N-	Глу-	Гли-	Лей-	Тре-	Лиз-	Цис-	Глу-	Вал-	Фен-	10
	Глу-	Лей-	Лиз-	Асп-	Лей-	Лиз-	Гли-	Тир-	Гли-	Арг-
										20
	Вал-	Сер-	Лей-	Про-	Глу-	Три-	Вал-	Цис-	Тре-	30
										40
	Фен-	Гис-	Тре-	Сер-	Гли-	Тир-	Асп-	Тре-	Глу-	Ала-
										50
	Иле-	Вал-	Глу-	Асп-	Асп-	Гли-	Сер-	Тре-	Асп-	Тир-
										60
	Гли-	Лей-	Фен-	Гли-	Иле-	Асп-	Асп-	Лиз-	Иле-	Три-
										70
	Цис-	Лиз-	Асп-	Асп-	Гли-	Асп-	Про-	Гис-	Сер-	Сер-
										80
	Асп-	Иле-	Цис-	Асп-	Иле-	Сер-	Цис-	Асп-	Лиз-	Фен-
										90
	Лей-	Асп-	Асп-	Асп-	Лей-	Тре-	Асп-	Асп-	Иле-	Мет-
										100
	Цис-	Вал-	Лиз-	Лиз-	Иле-	Лей-	Асп-	Лиз-	Вал-	Гли-
										110
	Иле-	Асп-	Тир-	Три-	Лей-	Ала-	Гис-	Лиз-	Ала-	Лей-
										120
	Цис-	Сер-	Глу-	Лиз-	Лей-	Асп-	Гли-	Три-	Лей-	Цис-
										123
	Глу-	Лиз-	Лей-	- COOH						

Рис. 2.6. Первичная структура α-лактальбумина В

температуры 114°C. Вместе с тем показано, что температура денатурации α-Ла при pH 6,7 составляет всего 62...65°C. Высокая термоустойчивость α-Ла объясняется тем, что денатурация белка обратима — после охлаждения молока наблюдается восстановление 80...90% нативной структуры, то есть происходит *ренатурация* белка. Для осуществления процесса ренатурации α-Ла необходимо присоединение к белковой молекуле кальция.

Альбумин сыворотки крови. Альбумин сыворотки крови (сывороточный альбумин, СА) — это довольно крупный глобулярный белок с молекулярной массой около 66 000. Полипептидная цепь белка состоит из 582 аминокислотных остатков, содержит 17 внутримолекулярных дисульфидных связей и только одну свободную сульфгидрильную группу. СА — термолabile белок.

Как известно, сывороточный альбумин может связывать и переносить жирные кислоты и другие слаборастворимые соединения.

Иммуноглобулины. Из пяти известных классов иммуноглобулинов (антител) человека в молоке найдено четыре — IgG, IgA, IgM и IgE.

Все иммуноглобулины содержатся в сыворотке крови животных, откуда и переходят в молоко, за исключением секреторного иммуноглобулина А, который строится в клетках молочной железы.

Молекулы иммуноглобулинов молока представляют собой момеры или полимеры, построенные из одинаковых структурных единиц, или субъединиц. Каждая субъединица состоит из двух легких (L, от англ. light) и двух тяжелых (H, от англ. heavy) полипептидных цепей, ковалентно связанных дисульфидными связями. Молекулярная масса легких цепей составляет 20 000...25 000, тяжелых — 50 000...70 000. Антигенсвязывающие центры (специфические участки) расположены в области молекулы, которая включает в себе L-цепь и N-концевую половину H-цепи (рис. 2.7).

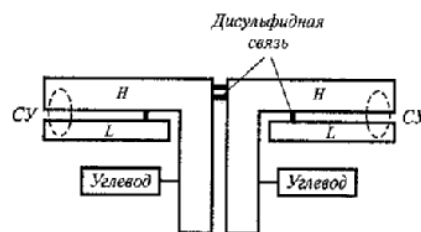


Рис. 2.7. Структура иммуноглобулина G:

H — тяжелая цепь; L — легкая цепь; СУ — специфический участок

человека представляет собой мономер, т.е. состоит из двух идентичных тяжелых полипептидных цепей и двух идентичных легких цепей.

IgG имеет два подкласса — IgG₁ и IgG₂. В молоке содержатся в основном IgG₁; его количество в 4...7 раз выше содержания IgG₂, а в молозиве — превышает в 15...20 раз.

Иммуноглобулин А (IgA) — это димер, состоящий из двух субъединиц. Молекулярная масса IgA молока составляет свыше 380 000. Помимо IgA в молоке содержится так называемый *секреторный иммуноглобулин А* (SIgA), который строится в клетках молочной железы из димера IgA путем присоединения к нему *секреторного компонента* (SC) и цепи с молекулярной массой 165 000. По-видимому, SIgA обеспечивает местную защиту кишечника новорожденных от возбудителей кишечных заболеваний, вирусов и токсинов.

Иммуноглобулины являются гликопротеидами — к тяжелым цепям субъединиц присоединены олигосахариды, состоящие из остатков гексоз (маннозы, галактозы, фукозы), гексозаминов и сиаловой кислоты. Содержание углеводов составляет 2...3% в IgG и 10...12% в IgA и IgM.

Иммуноглобулин G (IgG) является основным классом иммуноглобулинов (антител) крови человека, коров, а также коровьего молока. Молекула IgG

Иммуноглобулин М (IgM) представляет собой пентамер четырех-цепочечных субъединиц, его молекулярная масса достигает 1000 кДа.

Иммуноглобулин Е (IgE) еще мало изучен.

Лактоферрин и другие минорные белки. К группе минорных белков молока относят лактоферрин, церулоплазмин, β_2 -микроглобулин и компонент 3 протеозо-пептонов. Все белки содержатся в молоке в незначительных количествах, но многие из них выполняют важные биологические функции.

Лактоферрин и церулоплазмин — белки, связывающие железо и медь. Лактоферрин, красный железосвязывающий белок молока, является гликопротеидом, по структуре и функциям идентичен трансферрину крови (который, по-видимому, также содержится в молоке), но несколько отличается от него аминокислотной последовательностью и молекулярной массой — для первого она составляет 76 500, для второго — 80 000. Главной функцией лактоферрина является транспорт железа. Он также выполняет другие функции, например, регулирует поступление железа в организм вскармливаемого детеныша — в зависимости от степени насыщения железом может предохранять организм от поступления избытка железа или, наоборот, усилить его адсорбцию и всасывание через слизистую кишечника. Кроме того, лактоферрин относится к защитным белкам молока — оказывает бактериостатическое действие на кишечную микрофлору, связывая в кишечнике железо и делая его недоступным для микроорганизмов (*E. coli* и др.), а также усиливает бактерицидное действие лизоцима и SIgA.

Лактоферрин синтезируется в клетках молочной железы, его содержание в коровьем молоке колеблется от 0,02 до 0,35 мг/см³ (в женском молоке его количество выше и составляет 2...4 мг/см³), резко повышается (до 1,9 мг/см³) при мастите, а также в начале и конце лактации (молозиво и стародойное молоко содержат соответственно в 10...15 и 100 раз больше лактоферрина, чем нормальное молоко).

Церулоплазмин является медьсодержащим белком с молекулярной массой около 15 000. Содержание церулоплазмينا в молоке незначительно. β_2 -Микроглобулин (β_2 -М) был выделен из коровьего молока в 60-е годы XX в. Гровесом с соавторами, но сначала назван лактоллином. Позже им была определена первичная структура этого минорного белка и доказана идентичность лактолина и β_2 -М.

Протеозо-пептоны по номенклатуре 1976 г. характеризовались как смесь термостабильных, растворимых при pH 4,6, но осаждаемых

12%-ной трихлоруксусной кислотой белков сыворотки. К ним относятся компоненты 3, 5 и 8 «медленный» и 8 «быстрый». Компоненты 5 и 8, как уже было отмечено ранее, являются фосфопептидами, получаемыми из β -казеина (они имеют молекулярную массу от 4 000 до 14 000 и являются поставщиками фосфора и кальция для новорожденного). Компонент 3, представляющий собой гликопротеид и имеющий молекулярную массу около 41 000, переходит в сыворотку из состава оболочек жировых шариков, где выполняет функции ингибитора протеидлипазы.

НЕБЕЛКОВЫЕ АЗОТИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Помимо белков в молоке содержатся многочисленные азотистые вещества небелкового характера (НБАВ). Они представляют собой промежуточные и конечные продукты азотистого обмена в организме животных и попадают в молоко непосредственно из крови. Важнейшими компонентами НБАВ молока являются мочевины, пептиды, аминокислоты, креатин, креатинин, аммиак, оротовая, мочева и гиппуровая кислоты и др. Их общее количество в пересчете на азот составляет 24...35 мг%, или около 5% всего содержания азота в молоке.

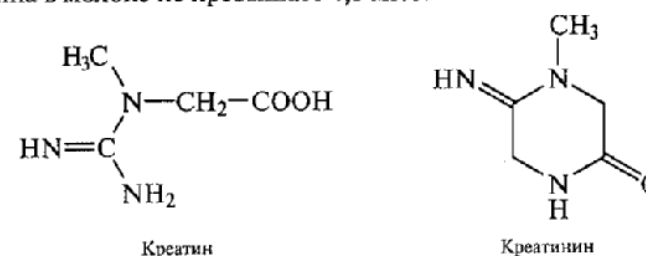
Содержание НБАВ в молоке зависит от стадии лактации, породы, рационов кормления животных, сезона года и др. Максимальное количество НБАВ наблюдается в молозиве и в первый месяц лактации, затем оно постепенно падает. Порода животных оказывает влияние на содержание мочевины, оротовой кислоты и пептидов. Летом общее количество НБАВ выше, чем в зимний период.

Мочевина. Она является главным конечным продуктом азотистого обмена у жвачных и на нее приходится 40...60% от всего количества НБАВ. Нормальное содержание мочевины в крови и молоке составляет 15...30 мг%. При избыточном поступлении с кормом белков и других азотистых веществ уровень ее в крови и молоке повышается. Увеличение количества мочевины, наблюдается в весенне-летний период при избыточном потреблении животными белков с зеленым кормом, а также при внесении больших количеств азотных удобрений в почву пастбищ. Увеличение содержания мочевины вызывает понижение титруемой кислотности молока и подавление кислотообразующей способности заквасок.

Пептиды и аминокислоты. На азот пептидов и аминокислот, относящихся к промежуточным продуктам азотистого обмена,

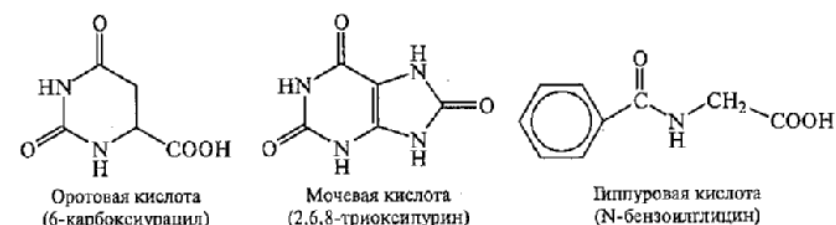
на, в молоке приходится около 5...8 мг% (в том числе на свободные аминокислоты 0,4...0,9 мг%). Эти небелковые азотистые соединения молока являются одним из основных источников азотистого питания микроорганизмов заквасок. Поэтому наблюдаемое весной ослабление развития молочнокислых бактерий может быть обусловлено наряду с другими причинами и низким содержанием в молоке свободных аминокислот. В молоке весеннего периода может быть понижено содержание таких важных для молочнокислых бактерий аминокислот, как аргинин, валин, метионин, лейцин, фенилаланин и тирозин.

Креатин, креатинин и аммиак. Общее количество креатина и креатинина в молоке не превышает 4,5 мг%.



В свежесвыдоенном молоке содержание аммонийных соединений невысокое и составляет не более 1 мг%, но оно может повышаться при хранении вследствие развития посторонней микрофлоры (количество более 2 мг% свидетельствует о снижении качества молока).

Оротовая, мочева и гиппуровая кислоты. Специфической особенностью молока жвачных животных является высокое содержание в нем оротовой кислоты, образующейся в процессе синтеза пиримидиновых азотистых оснований (урацила, цитозина и тимина).



В коровьем молоке содержание оротовой кислоты составляет 2...8 мг% или в пересчете на азот — 1,1...1,4 мг%. Оротовая кислота

является фактором роста микроорганизмов. Кроме того, она обладает способностью ингибировать процесс синтеза холестерина из ацетата.

Содержание мочевой и гиппуровой кислот в молоке незначительно и составляет в сумме 0,7...1,5 мг%.

Кроме перечисленных соединений, в коровьем молоке имеются следующие НБАВ: карнитин, участвующий в транспорте жирных кислот, сиаловая кислота, тиоцианат, нитраты и нитриты, нуклеотиды и др.

ЛИПИДЫ МОЛОКА

С помощью современных физико-химических методов из молока выделены и идентифицированы следующие липидные компоненты, указанные на рис. 2.8.



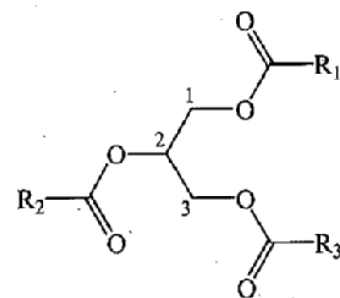
Рис. 2.8. Классификация липидов молока

Главным компонентом липидов молока являются ацилглицерины (глицериды), составляющие по массе более 98%. Содержание сопутствующих липидам веществ — фосфолипидов, гликолипидов, стерина, витаминов, пигментов, определяющих их цвет, запах и вкус (находящихся главным образом в составе липопroteinидных оболочек шариков жира) в них невелико — обычно менее 2%.

Ацилглицерины молочного жира выполняют энергетическую функцию, а также обуславливают определенный вкус и консистенцию молочных продуктов; фосфолипиды помимо известной физиологической роли выполняют структурную и защитную функции, стабилизируя жировую эмульсию и усиливая стойкость жира к окислению и гидролизу. Кроме того, липидная фракция молока является источником биологически ценных полиненасыщенных жирных кислот, жирорастворимых витаминов, провитаминов и других важных для растущего организма соединений. Их присутствие повышает пищевую ценность молочного жира.

Молочный жир

Содержание жира в молоке (молочного жира) колеблется от 3,1 до 4,3%. По химическому строению молочный жир не отличается от других природных жиров. Он представляет собой смесь триацилглицеринов (триглицеридов), построенных по следующему типу:



В 1,3-положениях триацилглицеринов молочного жира преобладают стеариновая, олеиновая и низкомолекулярные кислоты (масляная, капроновая и др.), в 2-положении — пальмитиновая, миристиновая, лауриновая, пальмитолеиновая, линолевая.

Наряду с триацилглицеринами (составляющими около 97...98%) жир молока содержит небольшое количество продуктов неполного синтеза или гидролиза липидов — ди- и моноацилглицеринов (ди- и моноглицеридов) и свободных жирных кислот (СЖК). Содержание диглицеридов составляет 0,35%, но при ферментативном гидролизе жира может достигать 1...1,6% и выше; моноглицериды содержатся в виде следов (около 0,025%) и несколько повышаются до 0,2% и более при липолизе молока. Количество свободных жирных кислот в свежем жире составляет сотые доли грамма (0,02...0,06 г) на 100 г жира, но также увеличивается при хранении молока (см. гл. 5, с.190 и далее).

Состав жирных кислот. В триацилглицеринах молочного жира обнаружено почти 400 жирных кислот с числом атомов углерода от C_4 до C_{26} : насыщенные с четным и нечетным числом атомов углерода, моно- и полиненасыщенные (цис- и трансизомеры), изо-, антеизо- и многократно разветвленные насыщенные кислоты, гидрокси- и кетокислоты. Однако лишь 10...12 кислот с четным числом атомов углерода ($C_{4:0}$... $C_{18:0}$, $C_{18:1}$ и др.) встречаются в количестве более 1...5% каждая; их называют *главными*. Остальные кислоты ($C_{10:1}$, $C_{12:1}$, $C_{18:3}$ и др.), найденные в количествах менее 1% и в виде следов, относятся к *минорным*. Содержание и характеристика главных и некоторых минорных кислот жира молока (по данным отечественных и зарубежных авторов) приведены в табл. 2.6.

Кроме кислот, приведенных в табл. 2.6, в жире молока обнаружены следующие кислоты:

- насыщенные с нечетным числом атомов углерода C_5 ... C_{23} , в сумме составляющие около 2% общего содержания кислот. К ним относятся нонановая, или пеларгоновая (C_9), гендекановая, или ундециловая (C_{11}), тридекановая, или тридециловая (C_{13}), пентадекановая, или пентадециловая (C_{15}), гептадекановая, или маргаритовая (C_{17}), и др. Каждая из них содержится в количестве менее 0,3%, за исключением C_{15} и C_{17} , содержание которых составляет соответственно 0,8...1,5% и 0,7...1%;
- насыщенные высокомолекулярные с общим содержанием около 0,2%: докозановая, или бегеновая (C_{22}), тетракозановая, или лигноцериновая (C_{24}), и гексакозановая, или церотиновая (C_{26});
- насыщенные с разветвленной цепью атомов углерода, в сумме составляющие около 1%: *изо*- C_{13} , *антеизо*- C_{15} и др.;

Таблица 2.6. Жирнокислотный состав молочного жира

Жирные кислоты	Принятые обозначения	Летучесть с водяным паром	Температура плавления, °C	Массовая доля в жире, %
Насыщенные:				
Масляная (бутановая)	$C_{4:0}$	Летучая и водорастворимая	-4,0	2,5...3,6
Капроновая (гексановая)	$C_{6:0}$	« « «	-3,4	1...3,5
Каприловая (октановая)	$C_{8:0}$	Летучая, плохо растворима в воде	16,7	0,4...1,7
Каприновая (декановая)	$C_{10:0}$	« « «	31,6	0,8...3,6
Лауриновая (додекановая)	$C_{12:0}$	Частично летучая, практически нерастворима в воде	44,2	0,8...3,9
Миристиновая (тетрадекановая)	$C_{14:0}$	Нелетучая, нерастворима в воде	52...53	7,6...15,3
Пальмитиновая (гексадекановая)	$C_{16:0}$	« « «	63,1	20...38
Стеариновая (октадекановая)	$C_{18:0}$	« « «	69,6	5,5...15,7
Арахидовая (эйкозановая)	$C_{20:0}$	« « «	75,4	0,3...1,3
Ненасыщенные:				
Капролеиновая (9-деценная)	$C_{10:1}$	« « «	12,0	0,1...0,4
Лауролеиновая (9-додеценная)	$C_{12:1}$	« « «	15,0	0,2...0,4
Миристолеиновая (9-цис-тетрадеценная)	$C_{14:1-9-цис}$	« « «	-4,0...-4,5	1,5...2,5
Пальмитолеиновая (9-цис-гексадеценная)	$C_{16:1-9-цис}$	« « «	-0,5...0,5	1,8...4,0
Олеиновая (9-цис-октадеценная)	$C_{18:1-9-цис}$	« « «	13,4	18,6...37,6
Элаидиновая (9-транс-октадеценная)	$C_{18:1-9-транс}$	« « «	44,5	1,2...7,0
Вакеиновая (11-транс-октадеценная)	$C_{18:1-11-транс}$	« « «	42,5	2,0...5,2
Линолевая (9,12-октадекадиеновая)	$C_{18:2-9-цис, 12-цис}$	« « «	-9...-8	0,5...2,2
Линоленовая (9,12,15-октадекатриеновая)	$C_{18:3-9-цис, 12-цис, 15-цис}$	« « «	-17...-16	0,2...0,7
Арахидолевая (5,8,11,14-эйкозатетрадеценная)	$C_{20:4-5-цис, 8-цис, 11-цис, 14-цис}$	« « «	-49,5	

- ненасыщенные высокомолекулярные кислоты с одной двойной связью — 9-эйкозеновая, или гадолеиновая ($C_{20:1}$), в количестве 0,1%, 13-докозеновая, или эруковая ($C_{22:1}$) в количестве 0,01...0,05%, а также кислоты $C_{23:1}$... $C_{25:1}$;
- полиненасыщенные кислоты с 2...6 двойными конъюгированными и неконъюгированными связями ($C_{20:2}$, $C_{20:3}$, $C_{18:4}$, $C_{22:4}$, $C_{20:5}$, $C_{22:5}$, $C_{22:6}$), которые содержатся в коровьем молоке в незначительном количестве;
- наряду с названными в табл. 2.6 трансизомерами олеиновой кислоты (вакценовой и элаидиновой), следы трансизомеров других моно- и диеновых кислот;
- гидрокси- и кетокислоты от C_{10} до C_{16} .

Как видно из табл. 2.6, состав жирных кислот молочного жира непостоянен и содержание отдельных жирных кислот в нем может меняться. Он зависит от условий его получения: рационов кормления, стадии лактации, сезона, географической зоны, породы животных и пр.

В составе триглицеридов жира преобладают насыщенные кислоты, их общее содержание колеблется от 58 до 77% (среднее составляет

65%), достигая максимума зимой и минимума летом. Содержание ненасыщенных кислот в среднем равно 35% (при колебании летом 34...47%, зимой — 25...39%). Отношение количества ненасыщенных кислот к насыщенным составляет 0,4...0,7.

Среди насыщенных кислот преобладают пальмитиновая, миристиновая и стеариновая, среди ненасыщенных — олеиновая (рис. 2.9). Содержание кислот C_{18} , $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ повышается в жире летом, а количество кислот C_4 и C_{16} — зимой. Это связано с разницей режимов кормления и физиологическими особенностями (интенсивностью синтеза отдельных жирных кислот) животных.

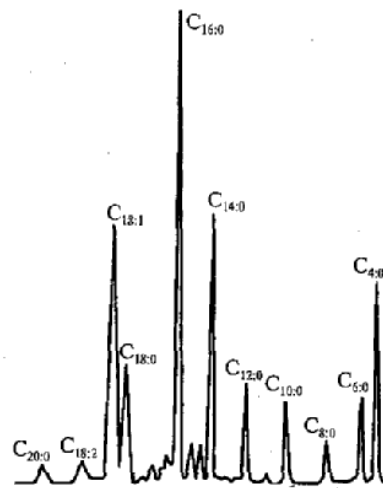


Рис. 2.9. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот молочного жира (по Н. Д. Трайгеру и др.)

Таблица 2.7. Жирнокислотный состав растительных масел, жиров морских млекопитающих и рыб

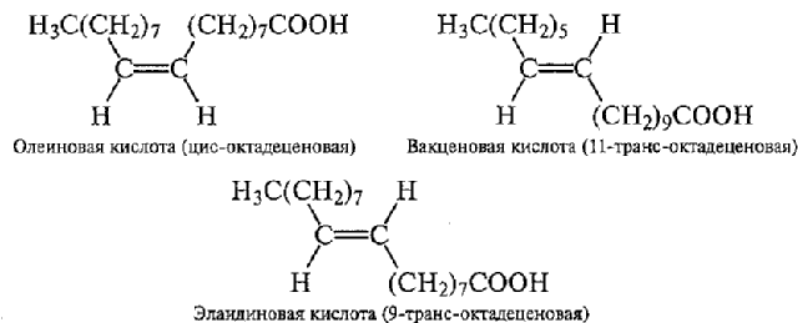
Жирные кислоты	Массовая доля жирных кислот, г в 100 г масла (жир)									
	пальмитиновой	олеиновой	линолевой	α-линоленовой	γ-линоленовой	арахиновой	стеариновой	каприновой	каприловой	жирных кислот
Сумма жирных кислот	94,90	94,90	94,90	94,90	94,90	94,90	94,90	94,90	94,90	95,24
Насыщенные	11,30	24,70	—	—	—	—	—	—	—	16,17
В том числе:										
$C_{12:0}$	—	0,80	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{14:0}$	—	20,80	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{16:0}$	6,20	3,10	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{18:0}$	4,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:0}$	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{22:0}$	0,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мононенасыщенные	23,80	19,40	—	—	—	—	—	—	—	—
В том числе:										
$C_{18:1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{18:2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{18:3}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{22:1}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Полиненасыщенные	59,80	50,80	—	—	—	—	—	—	—	—
В том числе:										
$C_{20:2}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:3}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:4}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:5}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{20:6}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

г. Числитель — масло рапсовое высокоолеиновое; знаменатель — масло рапсовое низкоолеиновое.
¹ $C_{18:4}$ — 0,79; $C_{20:4}$ — 0,69; $C_{20:5}$ — 13,77; $C_{22:5}$ — 4,56; $C_{22:6}$ — 2,00 г в 100 г жира.
² $C_{18:4}$ — 0,56; $C_{20:4}$ — 1,22; $C_{20:5}$ — 5,92; $C_{22:5}$ — 8,94; $C_{22:6}$ — 9,28 г в 100 г жира.
³ $C_{18:4}$ — 0; $C_{20:4}$ — 3,30; $C_{20:5}$ — 3,80 г в 100 г масла.
 Сл. — следы соответствующих кислот (по-за малых величин их значения не приводятся).

По сравнению с жирами животного и растительного происхождения молочный жир характеризуется высоким содержанием миристиновой кислоты и низкомолекулярных летучих насыщенных жирных кислот $C_4...C_{12}$ — масляной, капроновой, каприловой, каприновой и лауриновой, в сумме составляющих 10...12% общего количества жирных кислот.

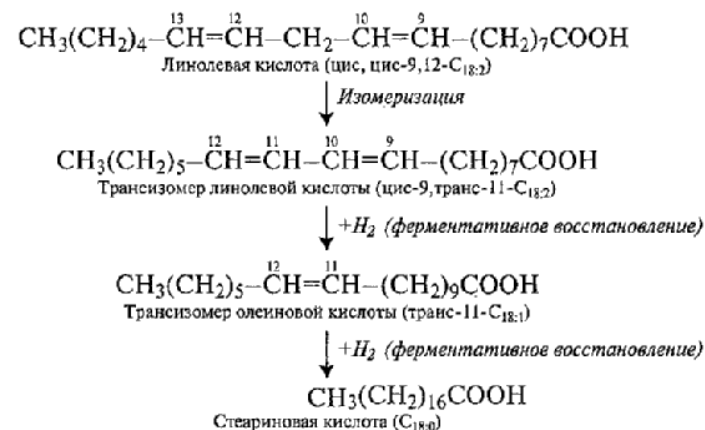
Количество биологически важных полиненасыщенных жирных кислот $C_{18:2}$, $C_{18:3}$ (а также арахидоновой кислоты, входящей в семейство кислот омега-6) в молочном жире — по сравнению с растительными маслами, состав которых мы даем в табл. 2.7 — невысокое и составляет 3...5%. Их содержание в молочном жире летом выше, чем зимой.

Мононенасыщенные жирные кислоты ($C_{14:1}...C_{25:1}$) и полиненасыщенные кислоты ($C_{18:2}$, $C_{18:3}$ и др.) содержатся в молочном жире главным образом в *цис*-форме, но могут иметь и *транс*-форму. Так, количество трансизомеров моноеновых кислот может составлять до 21% от их общего содержания или более 5% всех кислот (в масле сливочном — 1...7%). Содержание *транс*-форм выше летом по сравнению с весной. Наиболее изучены трансизомеры олеиновой кислоты.

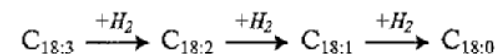


В жире коровьего молока преобладает 11-*транс*-форма олеиновой кислоты — вакценовая кислота. Ее количество составляет, по данным различных авторов, 0,5...3,0% и выше, а содержание элаидиновой кислоты ниже 2,5%.

Образование трансизомеров жирных кислот у жвачных животных происходит за счет биогидрогенизации линолевой кислоты корма микрофлорой рубца по следующей схеме:



По такому же типу происходит химическое восстановление полиненасыщенных жирных кислот в процессе гидрогенизации жидких масел при выработке маргарина:



Количество трансизомеров жирных кислот в маргарине может достигать 30...50% и выше. Однако высокое содержание трансизомеров жирных кислот, в составе потребляемых жиров может представлять угрозу для здоровья населения, так как они не усваиваются в нашем организме и вызывают ряд заболеваний — сахарный диабет, ожирение, атеросклероз и др.

Вместе с тем процесс переэтерификации жидких жиров позволяет получить пластичные пищевые жиры заданного жирнокислотного и триацилглицеринового состава при полном отсутствии трансизомеров олеиновой и других кислот.

Сейчас при производстве комбинированного масла и других молочных продуктов широко используются заменители молочного жира («Акобленд», «Союз» и др.), полученные главным образом методом переэтерификации жидких масел.

Глицеридный состав молочного жира. Как известно, свойства жиров определяются составом и характером распределения жирных кислот в молекулах триацилглицеринов (триглицеридов).

Молочный жир состоит из нескольких тысяч триацилглицеринов. Триацилглицерины главным образом смешанные — двух- и трехкис-

лотные. Поэтому жир имеет относительно низкую температуру плавления* и однородную консистенцию. Жирные кислоты, входящие в состав триацилглицеринов, влияют на физические свойства жира. Так, преобладание в триацилглицеринах насыщенных жирных кислот $C_{16}...C_{18}$ повышает температуру плавления жира, а ненасыщенных и низкомолекулярных насыщенных кислот $C_4...C_8$ понижает ее. Состав жирных кислот в триацилглицеринах регулируется в процессе синтеза молочного жира специальными ферментными системами.

В зависимости от характера содержащихся жирных кислот различают тринасыщенные (S_3), динасыщенно — мононенасыщенные (S_2U), мононасыщенно — диненасыщенные (SU_2) и триненасыщенные (U_3) триацилглицерины. По данным В. Г. Аграментовой, М. С. Уманского, А. Г. Верещагина, в молочном жире преобладают S_3 и S_2U триацилглицерины — их количество превышает 85% (29,5...47,8% и 38,2...46,9%, соответственно). Содержание же SU_2 и U_3 триацилглицеринов в нем незначительно и составляет 8,2...21,6% и 0,3...4,0%.

Физические и химические свойства молочного жира. Физико-химические свойства жиров и отдельных фракций триацилглицеринов определяются свойствами и количественным соотношением входящих в их состав жирных кислот. Для их характеристики служат так называемые константы, или химические и физические числа жиров. Определение чисел помогает не только контролировать качество молочного жира и в какой-то степени его натуральность, но и регулировать технологические режимы выработки масла сливочного.

К важнейшим химическим числам относятся число омыления, иодное число, число Рейхерта-Мейссля, Поленске, кислотное, перекисное и др., к физическим — температура плавления и отвердевания (застывания), показатель преломления и пр. Химические и физические числа молочного жира и для сравнения числа основных животных жиров и растительных масел приведены в табл. 2.8. Знание чисел других жиров необходимо для выявления возможной фальсификации молочного жира. Кроме того, в настоящее время наметилась тенденция к производству молочных продуктов с добавлением растительного масла и других жиров немолочного происхождения.

Число омыления выражается количеством миллиграммов гидроксида калия, необходимым для омыления триацилглицеринов и нейтрализации свободных жирных кислот, входящих в состав 1 г жира. Оно

* Разнокислотные триглицериды плавятся при более низкой температуре по сравнению с одно-кислотными.

Таблица 2.8. Физико-химические свойства молочного жира, некоторых жиров животного и растительного происхождения

Жир и масло	Число омыления	Иодное число	Число Рейхерта-Мейссля	Число Поленске	Температура, °С		Показатель преломления
					плавления	застывания	
Молочный жир	220...234	28...45	20...34	1,9...5,0	28...33	18...23	1,453...1,456*
Животный жир:							
говяжий	190...200	32...47	0,25...0,50	0,3...1,0	42...52	30...38	1,454...1,459*
бараний	192...198	31...46	0,1...1,2	0,1...0,9	44...56	33...45	1,450...1,452**
свиной (лярд)	193...203	46...66	0,3...0,9	0,4...0,6	36...46	22...32	1,458...1,461*
Мартгарин***	195...200	46...47	1,1	0,3...1,0	27...32	20...22	—
Рыбий жир***	171...193	135...182	0,4...0,7	—	—	0...10	—
Растительное масло:							
подсолнечное	186...194	119...136	< 0,6	0,5...1,8	—	-15...-19	1,474...1,478
хлопковое	189...199	101...116	0,2...1,0	0,2...0,7	—	-2,5...-6	1,472...1,476
кукурузное	187...193	111...133	0,3...2,5	< 0,5	—	-10...-20	1,471...1,474
оливковое	185...200	72...89	0,2...1,0	—	—	0...-6	1,466...1,471
соевое	186...195	120...140	0,5...0,8	0,8...1,1	—	-15...-18	1,474...1,478
рапсовое	171...180	95...106	< 0,8	< 0,5	—	0...-10	1,472...1,476
кокосовое	251...264	8...12	6...9	16,8...18,2	Около 28	23...26	1,448...1,450*
пальмовое	196...210	48...58	0,1...1,5	0,2...1,0	37...39	27...30	1,453...1,459*
пальмоядровое	240...257	12...20	4...7	9...11	25...30	19...24	1,449...1,452*
масло какао	192...203	32...42	0,3...1,0	0,5...1,0	28...36	22...27	1,453...1,458*

Примечания. * — при 40°C; ** — при 60°C; *** — данные Зайковского.

характеризует молекулярную массу жирных кислот, входящих в состав жира: чем больше в нем содержится низкомолекулярных кислот, тем оно выше.

Жир коровьего молока отличается от жиров животных и растительных масел высоким числом омыления (и Рейхерта-Мейссля) вследствие высокого содержания низкомолекулярных кислот.

Пальмоядровое и кокосовое масла, которым могут фальсифицировать сливочное масло, имеют также высокие числа омыления, но числа Рейхерта-Мейссля у них значительно ниже (см. табл. 2.8).

Иодное число показывает содержание ненасыщенных жирных кислот в жире. Оно выражается в граммах иода, присоединяющегося к 100 г жира. Иодное число молочного жира зависит от кормовых рационов, стадии лактации, времени года, породы животного и т.д. Оно повышается летом и понижается зимой, но несколько ниже чисел большинства других жиров и масел (за исключением кокосового и пальмоядрового масел).

Число Рейхерта-Мейссля характеризует содержание в 5 г жира летучих, растворимых в воде низкомолекулярных жирных кислот (масляной и капроновой). Следовательно, оно находится в прямой зависимости от числа омыления (разница между ними равна в среднем 200, см. табл. 2.8). Число Рейхерта-Мейссля молочного жира повышается к середине периода лактации и понижается в октябре-ноябре.

Как видно из табл. 2.8, молочный жир в отличие от других жиров имеет высокое число Рейхерта-Мейссля, поэтому по его величине можно приблизительно судить о составе молочных продуктов с комбинированной жировой фазой. Для точного контроля натуральности молочного жира необходимо применять газожидкостную хроматографию. Так, установление фальсификации молочного жира соевым и хлопковым маслами основано на определении массовой доли линолевой кислоты, кокосовым и пальмоядровым — на определении лауриновой кислоты (см. табл. 2.7), высокоолеиновым рапсовым маслом и рыбьим жиром — на определении эруковой кислоты, а также на контроле соотношения отдельных жирных кислот, например $C_{18:1}$, $C_{12:1}$, $C_{18:1}$, $C_{16:0}$ и др.

Число Поленске характеризует наличие в 5 г жира низкомолекулярных летучих нерастворимых в воде жирных кислот (каприловой, каприновой и частично лауриновой). Для животных жиров и растительных масел оно несколько ниже, за исключением кокосового и пальмоядрового масла (см. табл. 2.8).

Температурой плавления жира считают температуру, при которой он переходит в жидкое состояние (и становится совершенно прозрачным). На температуру плавления жира влияют состав и распределение жирных кислот в молекулах триацилглицеринов. Триацилглицерины с ненасыщенными и низкомолекулярными насыщенными кислотами имеют более низкую температуру плавления, чем триацилглицерины с насыщенными высокомолекулярными кислотами. Кроме того, температура плавления триглицеридов, содержащих остатки трансизомеров ненасыщенных кислот выше, чем у триглицеридов, содержащих остатки цисизомеров.

Молочный жир является смесью триацилглицеринов с различными температурами плавления, поэтому его переход в жидкое состояние происходит постепенно, то есть он не имеет резко выраженной температуры плавления.

Температура отвердевания (застывания) — это температура, при которой жир приобретает твердую консистенцию. Она несколько ниже температуры плавления, что обусловлено перераспределением в процессе охлаждения устойчивых легкоплавких полиморфных кристаллических форм триацилглицеринов жира в более стабильные высокоплавкие формы.

Показатель преломления характеризует способность жира преломлять луч света, проходящий через него. Чем больше в составе жира ненасыщенных и высокомолекулярных жирных кислот, тем выше его показатель преломления. Показатель преломления можно пересчитать в так называемое *число рефракции*. Для жира коровьего молока оно равно 40...45, для говяжьего жира — 45...50, свиного жира — 49...52. Более низкое число рефракции жира молока объясняется высоким числом Рейхерта-Мейссля и низким иодным числом.

Фосфолипиды, стерины, состав и значение

В состав омыляемой липидной фракции молока наряду с простыми липидами (ацилглицеринами и продуктами их распада) входят разнообразные фосфолипиды, гликолипиды и воски. Стерины, жирорастворимые витамины, терпены являются неомыляемыми липидами.

Фосфолипиды и гликолипиды. К фосфолипидам относятся *глицерофосфолипиды* и *сфингофосфолипиды*.

Глицерофосфолипидами являются: фосфатидилхолин, или лецитин (от греч. *lekithos* — желток), фосфатидилэтаноламин, или кефалин (от

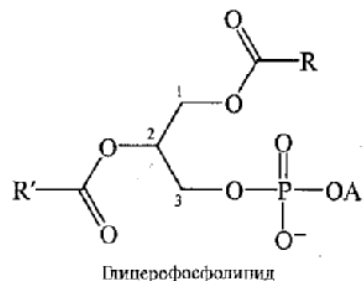
лат. *caput* — голова), фосфатидилсерин, фосфатидилинозит и некоторые другие. К сфингофосфолипидам относится сфингомиелин.

Гликолипиды молока представлены главным образом *цереброзидами* (от лат. *cerebrum* — мозг). Другие представители гликолипидов — *ганглиозиды* (от греч. *ganglion* — буторок) содержатся в очень малых количествах, однако выполняют важную роль, подавляя продуцирование энтеротоксинов бактериями *Vibrio cholerae* и *E. coli*.

Большая часть цереброзидов, как и фосфолипидов, содержится в оболочках жировых шариков, поэтому при экстракции выделяются вместе с ними.

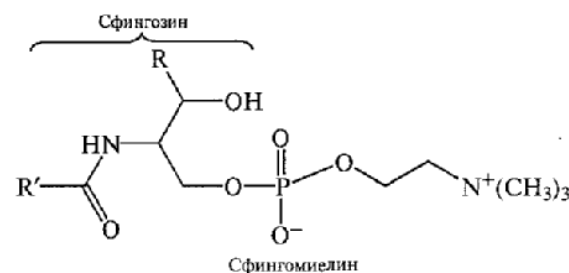
Содержание фосфолипидов и цереброзидов в молоке составляет 0,02...0,06%, из них на долю лецитина приходится 33,8%, кефалина — 36,3%, сфингомиелина — 20,8%, фосфатидилсерина — 39%, фосфатидилинозита и цереброзидов — по 6%. Их количество в молочном жире составляет около 0,5...1,0%.

Как известно, фосфолипиды являются производными фосфатидных кислот:



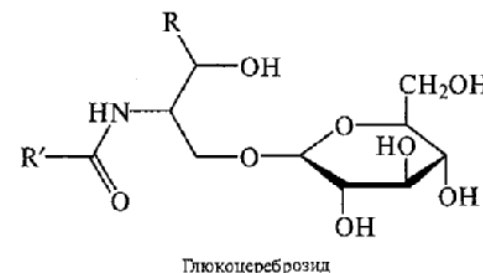
где R, R' — радикалы жирных кислот, которые в положении 1 представлены насыщенными жирными кислотами (главным образом $C_{16:0}$ и $C_{18:0}$, на долю которых приходится около 40%), в положении 2 — ненасыщенными кислотами ($C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:3}$, $C_{20:4}$ и другими, составляющими около 60%, четвертая часть которых представлена полиненасыщенными соединениями); А — азотистое основание, которое в лецитине представлено холином, в кефалине — этаноламином, в фосфатидилсерине — серином, а в фосфатидилинозите — спиртом инозитолом.

Сфингофосфолипид сфингомиелин содержит вместо глицерина ненасыщенный аминспирт сфингозин, а также высокомолекулярную жирную кислоту ($C_{18:0}$, $C_{22:0}$, $C_{24:0}$ и др.) и фосфорилхолин:



где R, R' — углеводородные радикалы.

Цереброзиды, как и сфингомиелин, содержат спирт сфингозин и высокомолекулярную жирную кислоту, но в них отсутствует фосфор и имеется сахар — галактоза:



Фосфолипиды обладают эмульгирующей способностью, так как их молекулы построены из двух частей: полярной (несущей электрические заряды «головы») и неполярной (двух углеводородных цепей — «хвостов»). На поверхности раздела жир—плазма они образуют мономолекулярный слой: неполярная часть ориентируется к жиру, полярная — к плазме (рис. 2.10). В отличие от триглицеридов, которые при температуре тела животного представляют собой жидкость, фосфолипиды находятся в полужидком (близком к твердому) состоянии, что предопределяет их участие в построении биологических мембран. Фосфолипиды молока играют важную роль в формировании оболочек шариков жира, а также являются источником высокомолекулярных жирных кислот.

Вследствие большого содержания ацилов полиненасыщенных жирных кислот фосфолипиды относительно легко окисляются кислородом воздуха, особенно при наличии меди и железа. Образующиеся в результате окисления жирных кислот карбонильные и другие

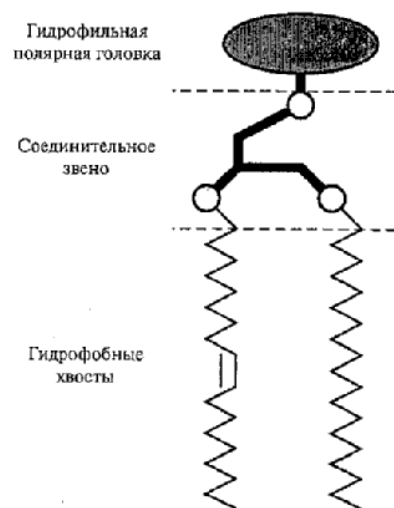


Рис. 2.10. Структурная формула фосфолипидов

соединения могут быть причиной появления в молочных продуктах посторонних привкусов (металлического и др.). Вместе с тем фосфолипиды обладают свойствами антиоксидантов.

Технологическая обработка молока вызывает перераспределение фосфолипидов между фазами. Так, при гомогенизации и пастеризации молока 5...15% фосфолипидов оболочек шариков жира переходит в водную фазу. При сепарировании 65...70% фосфолипидов молока переходит в сливки (45% из них — в водную часть), при сбивании 55...70% фосфолипидов сливок остается в пахте, остальные переходят в масло. При производстве сыра основная масса

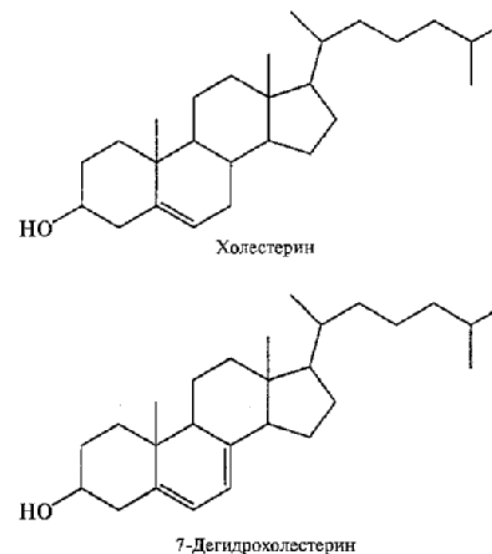
фосфолипидов переходит в сырную массу. Содержание фосфолипидов в молочных продуктах (в %) следующее: сливки — 0,149...0,180; обезжиренное молоко — 0,018...0,030; масло сливочное — 0,38; пахта — 0,15...0,21; сыры — 0,42...1,13.

Стерины и другие липиды. Неомыляемые липиды (главным образом стерины, а также жирорастворимые витамины* и терпены) принадлежат к веществам, сопутствующим жиру молока. Они в основном растворены в жире, частично входят в состав оболочек шариков жира и лишь незначительная часть их находится в плазме молока (в виде комплексов с белками). Их общее содержание в жире молока колеблется от 0,3 до 0,55%.

Стерины (или стеролы). Содержание стерина (от лат. *steros* — твердый) в молоке составляет 0,01...0,02%. В жире молока их количество достигает 0,2...0,5%. Масло сливочное содержит 0,17...0,19% стерина, сыр — 0,28...1,55%.

Стерины молока представлены в основном *холестерином* (холестеролом), но в небольших количествах и в виде следов могут встречаться

другие стерины животного и растительного происхождения (*7-дегидрохолестерин*, ланостерин, эргостерин, β -ситостерин и др.). Холестерин находится главным образом в свободном состоянии, небольшая часть (около 15% всего количества) — в виде эфиров жирных кислот.



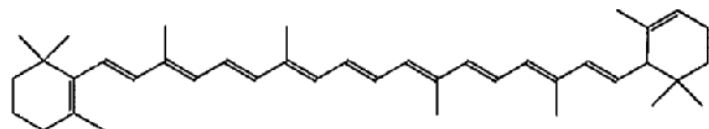
Ланостерин является предшественником холестерина и других стерина. *Эргостерин* содержит кольцевую систему, как у 7-дегидрохолестерина, но имеет дополнительную двойную связь в боковой цепи. β -Ситостерин отличается от холестерина дополнительной этильной группой в боковой цепи.

Исследования американских ученых показали, что прием молочных продуктов может снизить биосинтез холестерина в печени взрослого человека и уменьшить его уровень в сыворотке крови. Авторы предполагают, что ингибитором процесса биосинтеза холестерина из ацетата является оротовая кислота, содержащаяся в большом количестве в коровьем молоке.

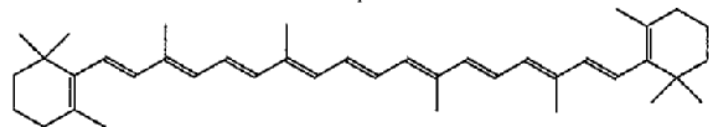
Терпены. В молоке обнаружены терпеновые углеводороды, построенные из изопреновых единиц. Так, желтая окраска молочного жира обусловлена наличием в нем группы веществ, называемых каротиноидами, относящимся к тетратерпеновым углеводородам. Это *каротины* (α , β , γ) и спирты — *ксантофиллы*. Содержание каротинов

* Содержание и свойства жирорастворимых витаминов (A, D, E, K) см. в разделе «Витамины».

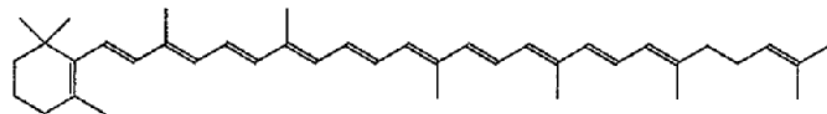
в молоке колеблется от 0,05 до 0,90 мг/кг, зависит в первую очередь от кормовых рационов, а также от физиологического состояния животных и времени года. Летом в молоке их содержится 0,3...0,9 мг/кг, зимой — 0,05...0,20 мг/кг. В 1 кг молочного жира содержится около 5 мг каротинов (ксантофиллы обнаружены в виде следов).



α-Каротин



β-Каротин

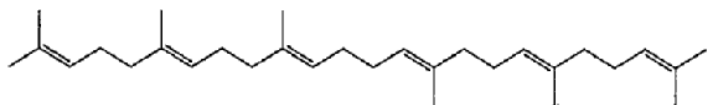


γ-Каротин

Сезонные колебания цвета молока и сливочного масла связаны с изменением содержания каротинов в корме животных. Поэтому сливки при выработке масла (бутербродного и др.) подкрашивают путем внесения раствора β-каротина (из расчета 0,08...0,10% к массе сливок).

Пастеризация молока и сливок незначительно разрушает каротин (на 10...13%), однако вносимый в сливки β-каротин разрушается более интенсивно (на 25%). Ступение и сушка молока снижают содержание каротина на 20%. Вместе с тем хранение молока и особенно масла при доступе кислорода или под действием света вызывает более значительные потери каротина.

В жире молока обнаружены следы тритерпенового углеводорода — *скавалена* (название происходит от акулы *Squalus*, в печени которой он накапливается), являющегося главным промежуточным продуктом в биосинтезе холестерина:



Скавален

УГЛЕВОДЫ

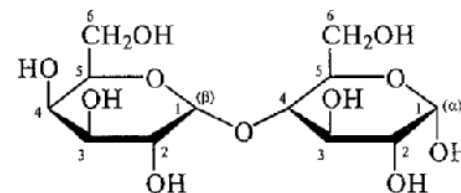
В молоке содержатся моносахариды (глюкоза, галактоза и др.) и их производные, дисахарид — лактоза (молочный сахар), трисахариды и более сложные олигосахариды. Основным углеводом молока является лактоза, моносахариды присутствуют в нем в меньшем количестве, трисахариды и более сложные олигосахариды — в виде следов.

Лактоза — главный углевод молока

Содержание лактозы в коровьем молоке довольно постоянно и составляет 4,4...4,7%. Повышенное количество лактозы (выше 6%) имеет женское молоко. Содержание лактозы зависит от индивидуальных особенностей и физиологического состояния животных. Так, снижение концентрации лактозы наблюдается в молозиве и в молоке при заболевании коров маститом.

В молоке лактоза находится в свободном состоянии, очень небольшая часть ее связана с другими углеводами и белками.

Изомерные формы лактозы. Лактоза, являющаяся 4-О-(β-D-галактопиранозидо)-α-D-глюкопиранозой построена из остатков D-галактозы и D-глюкозы. В зависимости от пространственной конфигурации полуацетального гидроксила различают α- и β-формы лактозы, например



α-Лактоза

При 20°C в молоке содержится 40% α-лактозы и 60% β-лактозы. Обе формы вращают плоскость поляризации вправо. Вследствие явления мутаротации удельное вращение свежеприготовленных водных растворов лактозы при хранении изменяется. Это объясняется тем, что α- и β-циклические изомеры лактозы при растворении и выдержке растворов переходят через альдегидную форму друг в друга. Так как для каждого изомера характерна своя величина угла удельного

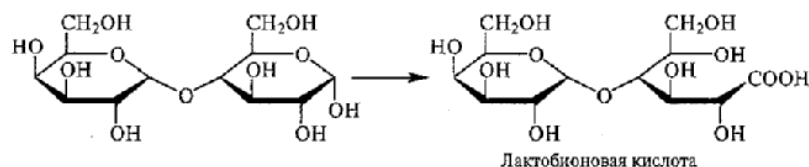
вращения, то через определенное время устанавливается средняя величина. Скорость перехода одной формы в другую и установления равновесия зависит от температуры раствора. Величина $[\alpha]_D$ равновесного раствора лактозы при 20°C составляет +52,6°.

Физические и химические свойства лактозы. Кристаллическая лактоза практически нерастворима в абсолютном этаноле, серном эфире и других органических растворителях. По сравнению с сахарозой она в 5...6 раз менее сладкая и хуже растворима в воде — в 100 см³ воды при 25°C растворяется 21,6 г и 139 г — при 89°C. Растворимость β-лактозы выше, чем α-лактозы.

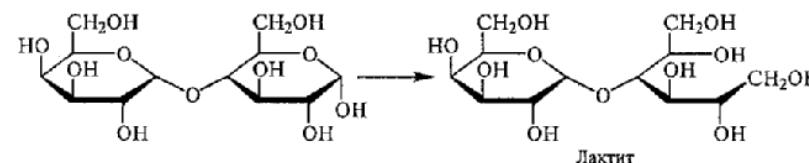
Из пересыщенных растворов лактоза кристаллизуется. При температуре ниже 93°C она выделяется с одной молекулой кристаллизационной воды в α-гидратной форме, при температуре выше 93°C — в безводной β-форме. Получаемый из молочной сыворотки молочный сахар представляет собой α-гидратную форму лактозы. Кристаллизация лактозы при выработке сгущенного молока с сахаром — очень важная технологическая операция, обуславливающая качество молочных консервов.

Температура плавления α-гидратной формы равна 202°C, плотность — 1545,3 кг/м³. При нагревании кристаллов α-гидратной формы до 130°C происходит потеря кристаллизационной воды и образование безводной α-лактозы. При нагревании до температуры выше 160°C кристаллы лактозы вследствие карамелизации окрашиваются в коричневый цвет.

Свободный полуацетальный гидроксил в глюкозном остатке лактозы обуславливает реакции, характерные для восстанавливающих сахаров. Например, лактоза легко окисляется слабыми окислителями (жидкость Фелинга, иод и др.) с образованием лактобионовой или 4-O-(β-D-галактопиранозидо)-D-глюконовой кислоты. Это свойство лактозы используют для количественного определения ее в молоке (методы Бертрана и иодометрический):

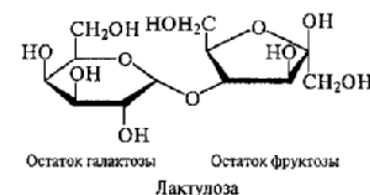


При восстановлении лактозы образуется сахарный спирт *лактит*, или *лактитол*, 4-O-(β-D-галактопиранозидо)-D-глицит:



Лактитол, в отличие от лактозы, хорошо растворяется в воде, по сладости приближается к глюкозе, имеет чистый, освежающий вкус, хорошие адсорбционные и эмульгирующие свойства. Его рекомендуют для производства мороженого для диабетиков. Мороженое с лактитолом имеет кремообразную консистенцию, хорошо взбивается и в нем отсутствует порок «песчанность».

При нагревании водных растворов лактозы до температуры 100°C и выше (в щелочной среде до более низкой температуры) происходит трансформация глюкозы во фруктозу (перегруппировка Амадори) и образуется *лактүлоза*, представляющая собой 4-O-(β-D-галактопиранозидо)-β-D-фруктофуранозу:



Кристаллическая лактүлоза имеет удельное вращение $[\alpha]_D^{20} = 51,4^\circ$, хорошо растворяется в воде (не кристаллизуется даже в концентрированных растворах), в 1,6...2 раза более сладкая чем лактоза. Кроме лактүлозы образуется небольшое количество эпилактозы, или маннолактозы, являющейся 4-O-(β-D-галактопиранозидо)-D-маннозой и имеющей $[\alpha]_D^{23} = 26,8^\circ$.

Лактүлозу считают наиболее активным бифидогенным фактором. Это свойство лактүлозы было открыто в 1957 г. австрийским врачом-педиатром Петуэли (Petuely). Выяснено, что она не переваривается в верхнем отделе желудочно-кишечного тракта, проходит в толстый кишечник, где стимулирует развитие бифидобактерий, которые превращают данный изомер лактозы в молочную, уксусную и другие органические кислоты, подавляющие рост посторонней кишечной микрофлоры.

Вначале лактүлозу использовали только в производстве продуктов детского питания — в виде ее смеси с лактозой, называемой лак-

то-лактозой. С 1998 г. началось промышленное производство российской пищевой лактулозы «Лактусан». В настоящее время лактулозу широко применяют не только для выработки продуктов детского и диетического питания, но и в медицине — при лечении различных кишечных заболеваний, цирроза печени, диабета и др.

Нагревание растворов лактозы в присутствии аммиака и аминов вызывает его легкое побурение, что объясняется образованием в результате реакции Майяра сначала N-гликозидов, затем веществ темного цвета с явно выраженным привкусом карамелизации — *меланоидинов* (от греч. *melanos* — черный). Подробно этот процесс рассмотрен в гл. 5.

Лактоза под действием растворов сильных щелочей и кислот подвергается гидролизу. Сначала в результате разрыва гликозидной связи образуются моносахариды (D-галактоза и D-глюкоза). Затем моносахариды превращаются в щелочной среде в изосахариновые кислоты, в кислой — в оксиметилфурфурол. При нагревании щелочных растворов сахаров образуется более сложная смесь, содержащая молочную кислоту, глицеральдегид, диоксиацетон, метилглиоксаль и др. Нагревание гексоз с растворами кислот вызывает превращение образующегося вначале оксиметилфурфуrolа в левулиновую и муравьиную кислоты.

Гидролиз лактозы может быть осуществлен ферментативным путем — с помощью β-галактозидазы (лактазы), получаемой из дрожжей и микроскопических грибов. Использование ферментных препаратов для получения молока с низким содержанием лактозы для детей и пожилых людей мы будем рассматривать в разделе «Ферменты».

Ферментативный гидролиз и глубокий распад (брожение) лактозы происходят в молоке и сыворотке под воздействием ферментов дрожжей, молочнокислых и других бактерий. При брожении лактоза распадается на разнообразные соединения: кислоты, спирты, эфиры, газы и пр. В зависимости от образующихся продуктов различают молочнокислое, спиртовое, пропионовокислое, маслянокислое и другие виды брожения (подробнее см. гл. 6).

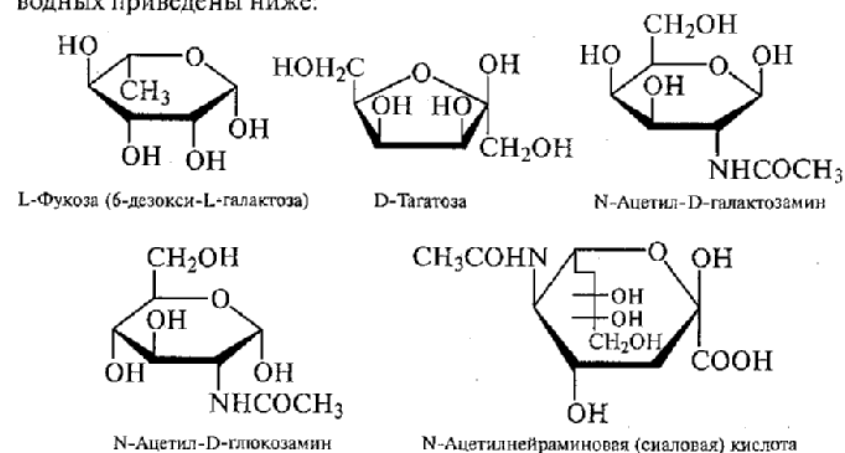
Другие углеводы молока

В молоке обнаружены в свободном состоянии гексозы — *глюкоза* и *галактоза* в количестве около 0,02% каждая. После тепловой высокотемпературной обработки в нем появляется изомер галактозы — тагатоza. Часть моносахаридов связана с белками молока. *Производные моносахаридов* — фосфорные эфиры и аминокпроизводные — со-

держатся в молоке в свободном и связанном состояниях. Фосфорные эфиры моносахаридов играют большую роль в обмене веществ и являются важными промежуточными соединениями в синтезе лактозы и других углеводов молока. В молоке обнаружены глюкозо-1-фосфат, глюкозо-6-фосфат, галактозо-1-фосфат, фруктозо-1,6-дифосфат и другие моно- и дифосфаты сахаров.

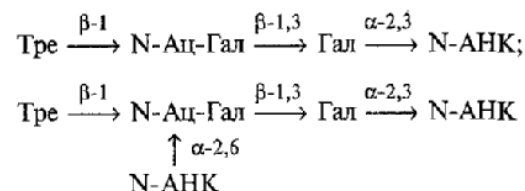
Аминоппроизводные моносахаридов представлены аminosахарами — глюкозамин, галактозамин и нейраминовой кислотой (обычно в виде ацильных производных). Они, как правило, входят в состав углеводной части гликопротеидов молока — κ-казеина, иммуноглобулинов, лактоферрина, белков оболочек жировых шариков и др. Выяснено, что перечисленные гликопротеиды содержат олигосахаридные фрагменты (три-, тетрасахариды и др.), присоединенные к белку N- или O-гликозидной связью (к остаткам аргинина, аспарагина или серина и треонина). Углеводная группировка может содержать гексозы: глюкозу (Гл), галактозу (Гал), маннозу (Ман), фукозу (Фук), а также аminosахара — N-ацетилглюкозамин (N-Ац-Гл), N-ацетилгалактозамин (N-Ац-Гал) и N-ацетилнейраминовую или сиаловую кислоту (N-АНК). Сиаловая кислота обычно занимает концевое положение, обуславливая гидрофильные свойства и высокий отрицательный заряд гликопротеидов.

Формулы некоторых малоизвестных моносахаридов и их производных приведены ниже:

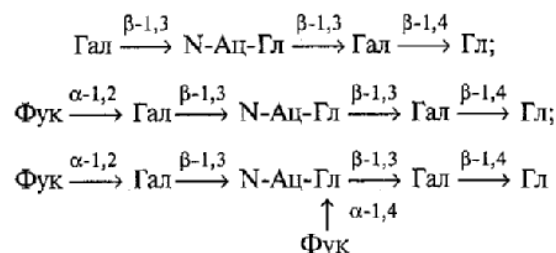


Характерным примером гликопротеидов является κ-казеин, содержащий от одного до трех углеводных цепей в виде три- и тетрасахари-

дов, присоединенных, по-видимому, к остаткам треонина полипептидной цепи в положениях 131, 133 или 135 (см. рис. 2.4 на с. 68):



Кроме того, из коровьего и женского молока выделены *свободные олигосахариды*, содержащие 3...6 и более остатков моносахаридов и их производных (главным образом N-Ац-Гл) и обладающие свойствами стимулировать рост бифидобактерий (коровье молоко содержит следы их), например:



Большой практический интерес представляют *полисахариды*, образующиеся из моносахаридов молока молочнокислыми бактериями заквасок в процессе сквашивания кефира, йогурта, сметаны и других кисломолочных продуктов. Это так называемые экзополисахариды (ЭПС), состав которых разнообразен. К ним относятся гомополисахариды (декстраны, состоящие из остатков глюкозы) и гетерополисахариды, содержащие остатки галактозы и глюкозы с примесью маннозы и других моносахаридов и их производных. ЭПС (часто в виде комплексов с белками молока) обладают повышенной вязкостью и влагоудерживающей способностью, то есть положительно влияют на консистенцию кисломолочных продуктов.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА МОЛОКА

Минеральные вещества поступают в организм животного и переходят в молоко главным образом из кормов и минеральных добавок.

Поэтому их количество в молоке находится в прямой зависимости от рационов кормления, окружающей среды (состава почвы, воды и т.д.), времени года, а также породы животного и его физиологических особенностей.

Для характеристики общего содержания минеральных веществ в пищевых продуктах было введено понятие «зола». Это весь зольный остаток, получаемый после сжигания и сухого озоления определенной навески (продукта) молока. Количество золы в молоке составляет 0,6...0,8%. Зола — продукт искусственный и не может дать точного представления о солевой системе молока. Входящие в состав золы элементы имеют как неорганическое, так и органическое происхождение, и соотношения между ними за счет потерь летучих соединений могут несколько отличаться от соотношения в исходном продукте.

Исследование минерального состава золы молока с применением полярографии, ионметрии, атомно-абсорбционной спектроскопии и других современных методов показало наличие в ней более 50 элементов: Ca, P, Mg, Na, K, Cl, S, Fe, Cu, Mn, Zn, Al, Si, I, Br, Mo, Cd, Pb, Co, F, Cr, Ba, Hg, Sr, Li, Cs, Se, Ni, As, Ag, Ti, V и др. Из них около 30 определены количественно. Они подразделяются на *макро- и микроэлементы*. Среднее содержание основных минеральных веществ дано на рис. 1.1 (с. 19).

Макроэлементы

Основными минеральными веществами молока являются кальций, магний, калий, натрий а также фосфор, хлор и сера.

Соли молока. О солях молока судят по составу золы. Для этого в золе определяют катионы и анионы молока и, комбинируя их, составляют возможные варианты солей. Основными катионами молока являются K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , и Mg^{2+} , основными неорганическими анионами — Cl^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ — при незначительном количестве SO_4^{2-} и HCO_3^- .

Однако при исследовании солевого состава молока млекопитающих выяснено, что молоко жвачных содержит по сравнению с молоком нежвачных животных большое количество солей, образованных также органическими анионами — цитратами. Так, количество цитратов в коровьем молоке составляет около 180 мг% с колебаниями от 120 до 220 мг%. Максимальное содержание цитратов отмечается в мо-

лозиве, затем его количество в молоке постепенно падает и в конце лактации доходит до минимума.

Количество цитратов в молоке — важный показатель его биологической активности. Цитраты необходимы для развития ароматообразующих бактерий, вырабатывающих ароматические вещества (диацетил и др.), участвующих в создании аромата кисломолочных продуктов, кисломолочного масла, а также в формировании рисунка в сырах с низкой температурой второго нагревания. Кроме того, они входят в состав буферных систем молока и казеиновых мицелл.

Следовательно, мы выяснили, что в молоке содержатся как неорганические соли (хлориды и фосфаты), так и органические (цитраты и другие). Ниже мы даем характеристику катионов, участвующих в создании солей молока.

Кальций. Кальций является наиболее важным макроэлементом молока. Он содержится в молоке в легкоусвояемой форме и хорошо сбалансирован с фосфором.

Как известно, физиологическая и биохимическая роль кальция и фосфора для животных, особенно для новорожденных, исключительно велика. Кроме того, соединения кальция и фосфора также имеют большое значение для процессов переработки коровьего и других видов молока.

Как выяснено Дженнессом, в молоке всех млекопитающих между содержанием кальция, фосфора и количеством казеина существует высокая корреляционная зависимость, с помощью которой можно определить любой из этих показателей (рис. 2.11).

Содержание кальция в коровьем молоке колеблется от 100 до 140 мг% (козье и овечье молоко содержат 140...170 мг%, а женское — ниже 50 мг%). Его количество зависит от рационов кормления, породы животных, стадии лактации и времени года. Летом содержание кальция ниже, чем зимой.

Кальций в молоке присутствует в трех формах — в виде свободного, или ионизированного кальция (равного 8,5...11,5 мг% и составляющего около 10% всего кальция), в виде фосфатов и цитратов кальция (около 68%) и кальция, прочно связанного с казеином (около 22% всего кальция).

До сих пор не выяснено, в какой форме находятся в молоке фосфаты и цитраты кальция. Это могут быть $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$ и другие более сложные соли, а также $\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Однако известно, что большая часть этих солей содержится в коллоид-

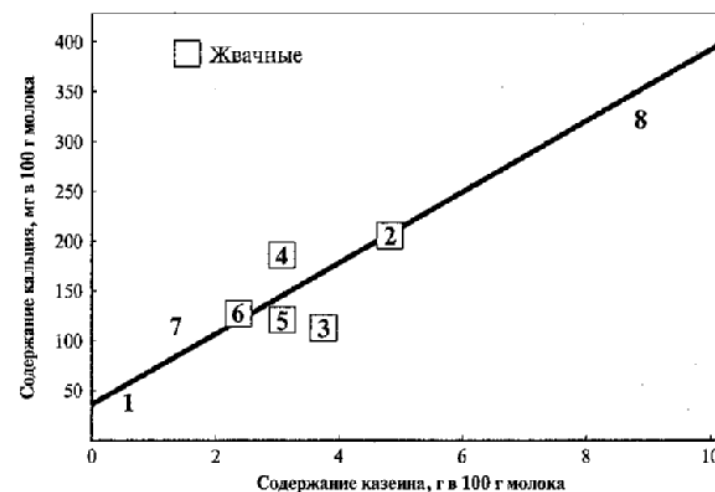


Рис. 2.11. Корреляция между содержанием кальция и казеина в молоке различных млекопитающих (по Дженнессу):

1 — человек; 2 — овца; 3 — коза; 4 — буйвол; 5 — корова; 6 — верблюд; 7 — лошадь; 8 — северный олень

ном состоянии и небольшая часть (около 20...30%) — в виде истинного раствора. Между ними устанавливается равновесие (см. гл. 3). Соотношение этих форм, влияющее на количество в молоке ионизированного кальция, играет важную роль в поддержании определенной степени дисперсности, гидратации белковых частиц, их стабилизации при тепловой обработке и в прохождении сычужного свертывания.

Общее содержание фосфора колеблется от 74 до 130 мг%. Оно мало меняется в течение года, лишь незначительно снижается весной, а больше зависит от рационов кормления, породы животных и стадии лактации. Фосфор содержится в молоке в минеральной и органической формах. Неорганические соединения представлены фосфатами кальция и других металлов, их содержание составляет 45...100 мг% (в среднем 63...66% общего количества фосфора). Органические соединения — это фосфор в составе казеина, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, ряда коферментов, нуклеиновых кислот и т.д.

Магний. Количество магния в молоке незначительно и составляет 12...14 мг%. Магний является необходимым компонентом

животного организма — он играет важную роль в развитии иммунитета новорожденного, увеличивает его устойчивость к кишечным заболеваниям, улучшает их рост и развитие, а также необходим для нормальной жизнедеятельности микрофлоры рубца, положительно влияет на продуктивность взрослых животных и т.д.

Магний, вероятно, встречается в молоке в тех же химических соединениях, что и кальций. Состав солей магния аналогичен составу солей кальция, но на долю солей, находящихся в виде истинного раствора, приходится 65...75% магния (из них 16% ионизировано).

Калий и натрий. Содержание калия в молоке колеблется от 135 до 170 мг%, натрия — от 30 до 77 мг%. Их количество зависит от физиологического состава животных и незначительно изменяется в течение года — к концу года повышается содержание натрия и понижается содержание калия.

Соли калия и натрия содержатся в молоке в ионно-молекулярном состоянии в виде хорошо диссоциирующих хлоридов, фосфатов и цитратов (и лишь небольшое их количество связано с мицеллами казеина и оболочками шариков жира). Они имеют большое физиологическое значение. Так, хлориды натрия и калия обеспечивают определенную величину осмотического давления крови и молока, что необходимо для нормальных процессов жизнедеятельности. Их фосфаты и карбонаты входят в состав буферных систем молока, поддерживающих постоянство концентрации водородных ионов в узких пределах. Кроме того, фосфаты и цитраты калия и натрия создают в молоке условия для растворения плохо растворимых в чистой воде солей кальция (и магния). Таким образом, они обеспечивают так называемое *солевое равновесие молока*, то есть определенное соотношение между ионами кальция и анионами фосфорной и лимонной кислот, способствующими его растворению. От него зависит количество ионизированного кальция, который в свою очередь влияет на дисперсность мицелл казеина и их тепловую стабильность.

Содержание хлора (хлоридов) в молоке колеблется от 90 до 120 мг%. Резкое повышение концентрации хлоридов (на 25...30%) наблюдается при заболевании животных маститом.

Микроэлементы

Микроэлементами принято считать минеральные вещества, концентрация которых невелика и измеряется в микрограммах на

1 кг продукта. К ним относятся железо, медь, цинк, марганец, кобальт, иод, молибден, фтор, алюминий, кремний, селен, олово, хром, свинец и др. В молоке они связаны с оболочками шариков жира (Fe, Cu), казеином и сывороточными белками (I, Se, Zn, Al и др.), входят в состав ферментов (Fe, Mo, Mn, Zn, Se), витаминов (Co), гормонов (I, Zn, Cu) и т.д. Их количество в молоке значительно колеблется в зависимости от состава кормов, почвы, воды, состояния здоровья животных, а также от условий обработки и хранения молока.

В сравнительно больших количествах в молоке содержатся цинк, железо, медь, кремний, алюминий и некоторые другие микроэлементы и в значительно меньших — титан, никель, селен, стронций, кадмий, серебро, мышьяк, ванадий, уран и др. Последние элементы часто называют ультрамикроэлементами. Многие из них, видимо, случайно накапливаются в организме животного, поступая с кормами, и не выполняют какой-либо биологической функции. Их необходимость для животных и человека (и токсичность) пока не для всех установлена.

Микроэлементы, как известно, имеют огромное физиологическое значение для новорожденного теленка и взрослых животных, а также обуславливают пищевую и биологическую ценность молока для человека. Они обеспечивают построение и активность жизненно важных ферментов, витаминов и гормонов, без которых невозможно превращение поступающих в организм животного (человека) пищевых веществ. Кроме того, от поступления многих микроэлементов зависит жизнедеятельность микроорганизмов рубца жвачных, участвующих в переваривании корма и синтезе многих важных соединений (витаминов, аминокислот и т.д.). Чувствительны к содержанию некоторых микроэлементов (Mn, Fe, Zn, Co и др.) в молоке как питательной среде и многие молочнокислые бактерии, входящие в состав бактериальных заквасок.

Количество некоторых микроэлементов (Mn, Mo, Cu, Co, I, Zn и др.) в молоке можно увеличить при внесении соответствующих препаратов в корм животных.

Сейчас повышенное внимание ученых привлекает значение селена, иода и цинка для животных (человека). Так, дефицит селена вызывает у животных замедленный рост, сосудистую патологию, дегенеративные изменения поджелудочной железы и репродуктивных органов. Выяснено, что селен является важнейшим антиоксидантом —

он входит в состав фермента глутатионпероксидазы, который препятствует пероксидному окислению липидов в клеточных мембранах и подавляет свободные радикалы.

Коровье молоко содержит селена меньше, чем женское молоко. Особенно низкий уровень Se в молоке наблюдается в районах с малой доступностью селена для растений — в Восточной Сибири, Мордовии, Казахстане, Молдавии, центральной части Украины и др.

Дефицит йода в среде (в составе кормовых растений, в воде) вызывает гипопункцию щитовидной железы у животных, что отрицательно отражается на качестве молока. Ежедневное введение в рацион коров KI или KIO₃, либо муки из морских водорослей улучшает функцию щитовидной железы и увеличивает содержание йода в молоке.

Дефицит цинка может вызвать замедление роста и полового созревания животных, нарушения процессов пищеварения и т.д.

Вместе с тем, многие микроэлементы (Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Ni, Al и др.) могут попадать в молоко дополнительно после дойки с оборудования, тары, из воды. Количество внесенных микроэлементов может в несколько раз превышать количество натуральных. Например, содержание меди в молоке может достигать в отдельных случаях 120...720 мкг/кг, а железа — 1000 мкг/кг и более. В результате этого снижается качество молока и молочных продуктов: окисляется аскорбиновая кислота, появляются посторонние привкусы, понижается устойчивость сливочного масла при хранении и т.д. Кроме того, значительное загрязнение (экзо- и эндогенное) молока токсичными элементами (медью, цинком, оловом, хромом и особенно свинцом, ртутью, кадмием, мышьяком), а также некоторыми радионуклидами представляет угрозу для человека, особенно детей (подробнее см. «Посторонние вещества и пути их попадания в молоко», с. 132).

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МОЛОКА

Наряду с основными веществами (вода, белки, липиды, углеводы, минеральные соли) в состав молока всех млекопитающих входят соединения, присутствующие, как правило, в небольших количествах, но играющие важную роль в жизнедеятельности новорожденных и которые часто объединяют в группу биологически активных веществ (соединений). К ним следует отнести ферменты, витамины и гормоны.

Ферменты

В молоке, полученном при нормальных условиях от здорового животного, содержится около 100 ферментов различного происхождения, из которых исследователями выделено и идентифицировано более 20 истинных, или нативных ферментов следующих классов — оксидоредуктаз, трансфераз, гидролаз, лиаз, изомераз и лигаз. Одни из них (лактопероксидаза, щелочная фосфатаза, ксантиноксидаза, лизоцим и др.) синтезируются непосредственно в секреторных клетках молочной железы, другие (каталаза, плазмин, липопротеидлипаза, рибонуклеаза, альдолаза и др.) поступают в молоко из крови животного.

Большая часть нативных ферментов молока всех млекопитающих являются нормальными компонентами секреторных клеток, которые участвуют в клеточном метаболизме и синтезе составных частей молока и затем переходят в молоко при повреждении клеток во время процесса секреции. Возможно, некоторые гидролитические ферменты (протеиназы, липазы и др.) специально секретируются клетками молочной железы для оказания помощи новорожденному в усвоении питательных веществ молока, так как последние обладают несовершенной пищеварительной системой.

Кроме нативных ферментов в молоке присутствуют многочисленные внеклеточные и внутриклеточные ферменты, продуцируемые микрофлорой молока и бактериальных заквасок. Некоторые ферментные препараты (сычужный фермент и его заменители, пепсин, β-галактозидаза и др.) специально вносят в молоко при изготовлении молочных продуктов.

Нативные и микробные ферменты, встречающиеся в молоке и молочных продуктах, имеют большое практическое значение. Так, на действии ферментов классов гидролаз, оксидоредуктаз и других основано производство кисломолочных продуктов и сыров. Многие липолитические, протеолитические и другие ферменты вызывают глубокие изменения составных частей молока во время выработки и хранения молочных продуктов, что может привести к снижению их пищевой ценности и возникновению пороков. Кроме того, по активности некоторых нативных и бактериальных ферментов можно судить о санитарно-гигиеническом состоянии сырого молока или эффективности его пастеризации.

Активность ферментов выражают в *стандартных единицах E*, которые соответствуют количеству фермента, катализирующего

превращение субстрата со скоростью 1 мкмоль в 1 мин при стандартных условиях. Более новая единица — *катал* (*кат*), соответствующая количеству фермента, катализирующего превращение субстрата со скоростью 1 моль в 1 с (1 кат = $6 \cdot 10^7$ Е) (В. П. Шидловская).

В табл. 2.9 представлены основные нативные ферменты 1-го и 3-го классов, знание свойств которых очень важно для специалистов молочной промышленности.

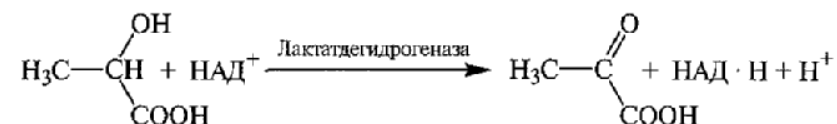
Таблица 2.9. Основные ферменты, играющие важную роль при производстве молочных продуктов (по Шахени и др.)

Шафр	Систематическое название	Тривиальное название
<i>Оксидоредуктазы</i>		
1.2.3.2	Ксантин: O_2 -оксидоредуктаза	Ксантиноксидаза
1.11.1.6	H_2O_2 : H_2O_2 -оксидоредуктаза	Каталаза
1.11.1.7	Донор: H_2O_2 -оксидоредуктаза	Лактопероксидаза
<i>Гидролазы</i>		
3.1.1.3	Триацилглицерол-ацилгидролаза	Липаза
3.1.1.34	Триацилглицерол-ацилгидролаза	Липопроотеидлипаза
3.1.1.4	Фосфатид-1-ацилгидролаза	Фосфолипаза A_1
3.1.1.4	Фосфатид-2-ацилгидролаза	Фосфолипаза A_2
3.1.3.1	Фосфогидролаза моноэфиров ортофосфорной кислоты	Щелочная фосфатаза
3.1.3.2 или 3.1.3.16	Фосфогидролаза моноэфиров ортофосфорной кислоты	Кислая фосфатаза
3.1.4.3	Фосфатидилхолин-холинфосгидролаза	Фосфолипаза C
3.1.4.4	Фосфатидилхолин-фосфатидгидролаза	Фосфолипаза D
3.2.1.1	1,4- α -D-глюкан-глюканогидролаза	α -Амилаза
3.2.1.17	N-ацетилмурамоилгидролаза	Лизоцим (мурамилаза)
3.2.1.23	1,4- α -D-глюкозид галактогидролаза	Лактаза (β -галактозидаза)
3.4.21.5	Пептидил-пептидгидролаза	Плазмин
3.4.23.1	Пептидил-пептидгидролаза	Пепсин
3.4.23.4	Пептидил-пептидгидролаза	Химозин

Наряду со свойствами отдельных представителей ферментов этих двух классов, мы рассмотрим также некоторые ферменты других классов.

Оксидоредуктазы. К оксидоредуктазам относятся разнообразные пиридиновые и флавиновые дегидрогеназы, оксидазы, лактопероксидаза и каталаза.

Дегидрогеназы. В молоке обнаружено небольшое количество нативных дегидрогеназ: лактатдегидрогеназа (Н.Ф.1.1.1.27), пируватдегидрогеназа (Н.Ф.1.2.4.1), цитохром с-редуктаза (Н.Ф.1.6.99.3) и др. Они являются компонентами клеток и катализируют дегидрирование соответствующих субстратов. При этом перенос атомов водорода осуществляют пиридиновые (НАД и НАДФ) и флавиновые (ФАД и ФМН) коферменты, например:



Многочисленные дегидрогеназы (редуктазы*) накапливаются в сыром молоке при размножении в нем бактерий. Они могут вызывать ухудшение органолептических свойств молока.

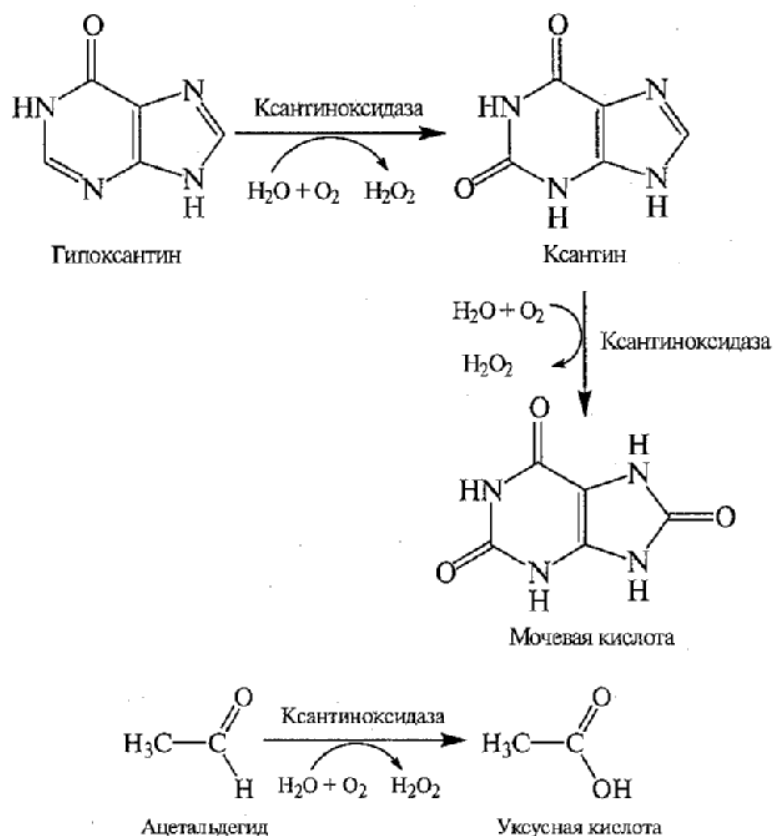
Активность редуктаз и бактериальную обсемененность молока можно определить по продолжительности восстановления (обесцвечивания) добавленного к молоку метиленового голубого или резазурина (редуктазная проба, ГОСТ 9225–84).

Дегидрогеназы, вырабатываемые молочнокислыми бактериями и дрожжами заквасок, принимают активное участие в молочнокислом и спиртовом брожениях. Так, образование молочной кислоты из пировиноградной происходит с участием лактатдегидрогеназы, образование спирта из уксусного альдегида — с участием алкогольдегидрогеназы.

Оксидазы. К оксидазам молока относятся ксантиноксидаза, вырабатываемая клетками молочной железы, а также оксидазы аминокислот (дезаминирующие), глюкозооксидаза и другие ферменты, продуцируемые микрофлорой молока.

Ксантиноксидаза является ФАД-содержащим ферментом, катализирует окисление молекулярным кислородом пуриновых оснований — гипоксантина и ксантина — до мочевой кислоты, а также различных альдегидов (ацетальдегида и др.) до соответствующих карбоновых кислот:

* Термин применяется в том случае, когда донор водорода точно не установлен.



Считают, что в молоке и молочных продуктах ксантиноксидаза быстрее окисляет альдегиды, чем пурины*. Образующийся при этом пероксид водорода обладает бактерицидным действием и (или) может активировать антибактериальную лактопероксидазную систему.

В коровьем молоке фермент находится в оболочках жировых шариков (женское молоко не содержит ксантиноксидазу).

Ксантиноксидаза молока выделена в кристаллическом виде, фермент содержит железо и молибден, является димером с молекулярной массой около 300 000, имеет оптимум pH 5,2...9,0, достаточно термостабилен. Его содержание в коровьем молоке довольно высокое и составляет 50...160 мг/л. Активность ксантиноксидазы неболь-

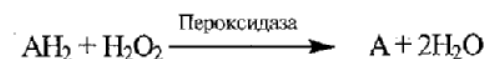
* В кислой среде фермент также обладает нитратредуктазной активностью.

шая, но увеличивается к концу периода лактации, после гомогенизации и липолиза молока. Некоторые авторы связывают образование окисленного привкуса в молоке с активностью ксантиноксидазы.

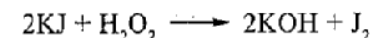
Лактопероксидаза. Нативная пероксидаза коровьего молока (лактопероксидаза) синтезируется клетками молочной железы. Небольшая часть пероксидазы (миелопероксидазы) может освобождаться из лейкоцитов. Лактопероксидаза выделена в кристаллическом виде, фермент является димером, имеет молекулярную массу 82 000, оптимум действия при pH 6,8 и температуре 20...25°C; содержится в молоке в больших количествах (30...100 мг/л), имеет высокую активность (около 370 нкат).

Лактопероксидаза устойчива в кислой среде, довольно термостабильна, инактивируется при температуре выше 80°C, обладает способностью к реактивации.

Фермент катализирует окисление различных органических соединений пероксидом водорода:



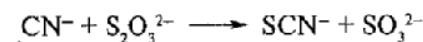
Он может окислять и некоторые неорганические соединения, например иодид калия:



Данную реакцию используют в молочной промышленности для контроля эффективности высокотемпературной пастеризации молока (проба на пероксидазу, ГОСТ 3623-73).

Ценным свойством лактопероксидазы является участие в создании антибактериальной системы (ЛП-системы), которая несколько сдерживает рост молочнокислых бактерий заквасок, но подавляет развитие грамотрицательных бактерий родов *Escherichia*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Shigella* и др. (рис. 2.12).

ЛП-система содержит три компонента — лактопероксидазу, H₂O₂ и тиоцианат. Тиоцианат (SCN⁻) образуется в молоке из тиосульфата и цианида под действием фермента роданезы.



Второй компонент системы (H₂O₂) является продуктом метаболизма молочнокислых и других бактерий, а также образуется при действии ксантиноксидазы.

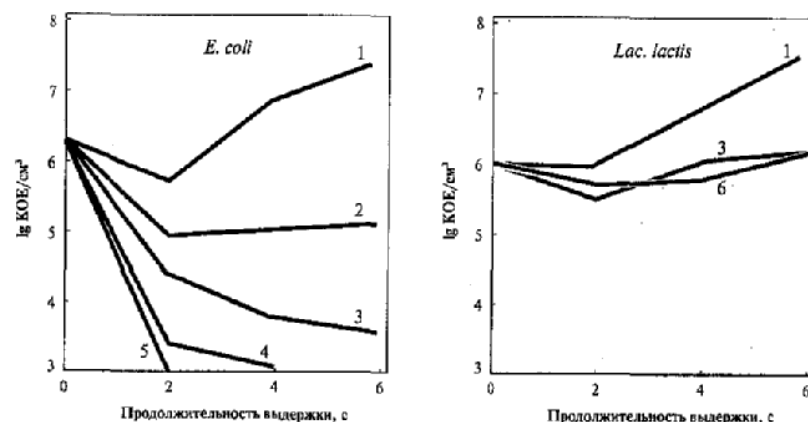
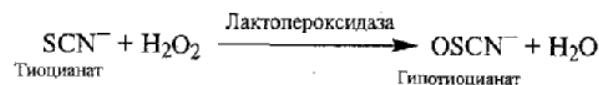


Рис. 2.12. Влияние различных концентраций OSCN^- на развитие *E. coli* и *Lac. lactis* (по Маршеллу и Рейтеру):

1 — 0; 2 — 5 мкМ; 3 — 10 мкМ; 4 — 20 мкМ; 5 — 25 мкМ; 6 — 35 мкМ

При взаимодействии всех трех компонентов происходит окисление тиоцианата с образованием гипотиоцианата (OSCN^-), являющегося сильным окислителем, который система использует для атаки бактерий, при этом повреждается их внутренняя мембрана, подавляется синтез белков, ДНК и РНК, а затем наступает лизис клеток.



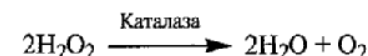
Для увеличения срока хранения сырого (и пастеризованного) молока антибактериальную ЛП-систему можно активировать путем добавления в сырье незначительного количества тиоцианата и пероксида водорода.

К а т а л а з а. Нативная каталаза переходит в молоко из клеток молочной железы. Фермент также вырабатывают содержащиеся в молоке бактерии и лейкоциты. Каталаза является димером с молекулярной массой около 225 000, оптимум действия фермента находится при pH 7...8 и температуре 20...40°C (хотя фермент начинает действовать уже при 0°C); инактивирование фермента происходит при нагревании молока до 75...80°C в течение 20...25 с.

Количество каталазы в молоке непостоянно. В свежем коровьем молоке, полученном от здоровых животных, каталазы содержится

мало. В молозиве и в молоке, полученном от больных животных или бактериально загрязненном, ее количество резко увеличивается. Поэтому определение активности каталазы используют как метод обнаружения аномального молока и выявления его обсемененности психротрофной и гнилостной микрофлорой.

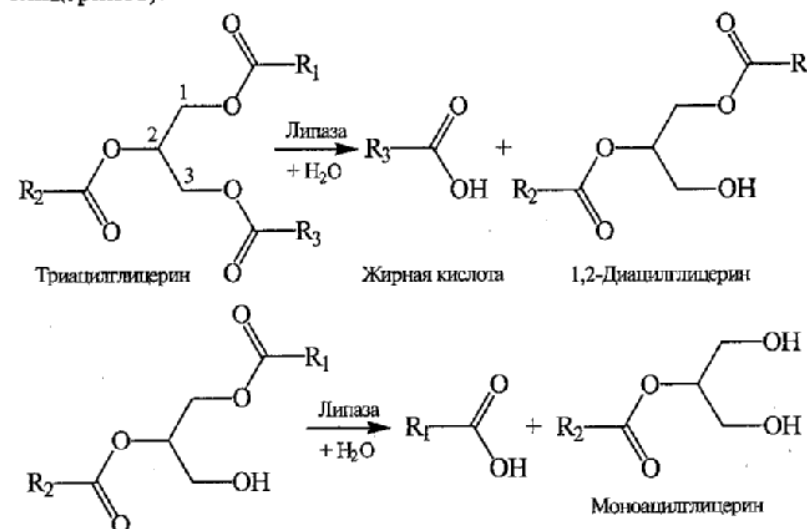
Каталаза катализирует окисление пероксида водорода:



Контроль активности каталазы молока основан на определении количества кислорода, выделившегося из определенного объема молока пероксидом водорода, или на измерении количества разложившегося пероксида водорода ферментом, содержащимся в 1 см³ молока за 1 мин при 25°C.

Гидролазы. В молоке обнаружены липазы, липопроteidлипаза, фосфолипазы, фосфатазы, β-галактозидаза, амилазы, лизоцим, протеазы и некоторые другие гидролитические ферменты.

Липаза и липопроteidлипаза. Обе липазы относятся к эстеразам (3.1), катализируют гидролиз триацилглицеринов молочного жира, обладают позиционной специфичностью — катализируют отщепление жирных кислот преимущественно в 1-м и 3-м положениях (с образованием 1,2- и 2,3-диацилглицеринов или моноацилглицеринов):



Количество нативной липазы и липопроотеидлипазы в нормальном молоке незначительно (0,5 мг% и 0,2...0,3 мг% соответственно). Ферменты связаны главным образом с казеином и иммуноглобулинами (*плазменная липаза*), и лишь небольшая их часть адсорбирована оболочками шариков жира (*мембранная липаза*).

В результате охлаждения, перекачивания, гомогенизации молока происходит перераспределение липазы с белков на оболочку шарика жира. При этом наступает гидролиз жира, выделяются низкомолекулярные жирные кислоты (масляная, капроновая, каприловая и др.) и молоко прогоркает. Гидролиз жира под действием липазы (*липолиз*) характерен для стародойного и маститного молока.

Молекулярная масса ферментов до конца не выяснена, по-видимому, они состоят из субъединиц, имеющих молекулярную массу от 7000 до 66 000 (например, липопроотеидлипаза является димером). Оптимальный pH для липазы составляет 6...10, для липопроотеидлипазы — 8,7...9,0; оптимальная температура — 30...37°C. Активаторами липазы являются ионы кальция и натрия, липопроотеидлипазы — белковые компоненты липопроотеидов (апопротеиды) сыворотки крови. В качестве ингибиторов выступают соли тяжелых металлов, фосфолипиды, компонент 3 бывшей фракции протеозо-пептонов.

Нативные липазы (особенно липопроотеидлипаза) довольно термолabileльны — инактивируются при температуре 74 и 80°C. Для сравнения — бактериальные липазы более термостабильны. Они разрушаются при 85...90°C.

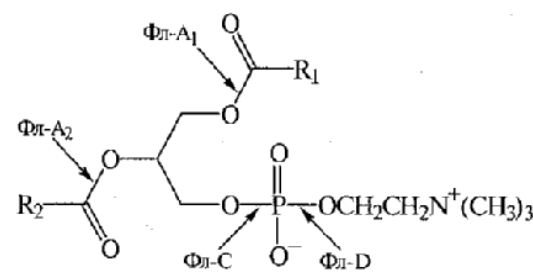
Липазы, выделяемые посторонней микрофлорой молока и молочных продуктов — бактериями родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, плесневыми грибами родов *Penicillium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, отличаются высокой активностью, имеют оптимум pH 8...9, не обладают позиционной специфичностью. Они могут вызвать прогорклый вкус молока, масла и других продуктов.

Липолитические ферменты заквасочных культур (молочнокислых и пропионовокислых бактерий) принимают участие в формировании органолептических показателей молочных продуктов — твердых сыров и пр. Их максимальная активность наблюдается при pH 6,3, минимальная — при pH 5. Среди молочнокислых бактерий особенно активны термофильные палочки и стрептококк — *Lbm. helveticum*, *Lbm. lactis*, *Str. thermophilus* (М. С. Уманский). Пропионовокислые бактерии (*P. schermanii* и др.) обладают более высокой липазной ак-

тивностью по сравнению с молочнокислыми бактериями. Особенно высокой липазной активностью отличаются плесени рода *Penicillium* (*Pen. album*, *Pen. candidum*, *Pen. roqueforti* и др.) и дрожжи родов *Candida*, *Torulopsis* и др.

В некоторых сырах (рокфор, Русский камамбер) липазы микроскопических грибов обеспечивают образование специфического вкуса и аромата в результате выделения летучих жирных кислот при расщеплении жира.

Фосфолипазы A_1 , A_2 , C и D. Катализируют гидролиз фосфолипидов, например лецитина, с образованием различных продуктов:



Фосфолипаза A_1 (ФЛ-1) катализирует гидролитическое отщепление ацильной группы в 1-ом положении. Фосфолипаза A_2 (ФЛ-2) отщепляет вторую ацильную группу. Фосфолипаза C (ФЛ-3) вызывает гидролиз связи между фосфорной кислотой и глицерином, при этом образуются фосфорилхолин и диацилглицерин. Фосфолипаза D (ФЛ-4) отщепляет азотистое основание, и продуктом гидролиза оказывается фосфатидная кислота.

Нативные фосфолипазы молока имеют незначительную активность, более активны фосфолипазы микробного происхождения, продуцируемые бактериями родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium* и др. При их развитии молоко может приобрести «окисленный» и «рыбный» привкусы.

В настоящее время фосфолипазная активность молочнокислых бактерий заквасок хорошо изучена. Высокая активность характерна для *Leu. cremoris*, средняя — для *Lac. lactis* и *Lac. diacetylactis*; низкая — для *Lac. cremoris*. Пропионовокислые бактерии обладают сравнительно высокой фосфолипазной активностью. Так, около 47,5% всех изученных штаммов, по данным М. С. Уманского, показали высо-

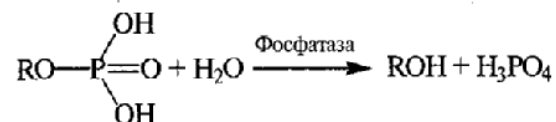
кий уровень активности, 15,3% — средний и 37,2% — низкий. Продукты гидролиза фосфолипидов, по-видимому, принимают участие в формировании вкуса сыров.

К группе эстераз относится *арилэстераза* (Н.Ф.3.1.1.2), которая гидролизует ароматические эфиры карбоновых кислот, но на молочный жир не действует. *Карбоксилэстераза* (Н.Ф.3.1.1.1) гидролизует ароматические и алифатические эфиры карбоновых кислот, то есть способна гидролизовать молочный жир. *Холинэстераза* (Н.Ф.3.1.1.8) действует на эфиры холина, ароматические и алифатические эфиры карбоновых кислот. Нормальное молоко содержит мало эстераз. Однако большое количество арилэстеразы отмечено в молоке, полученном от больных маститом животных.

Фосфатазы. В свежесвыдоенном молоке обнаружены щелочная фосфатаза (с оптимум рН 9,6) и незначительное количество кислой фосфатазы (или фосфопротеидфосфатазы) с оптимумом рН около 5, а также рибонуклеаза, неорганическая пирофосфатаза и АТФаза.

Щелочная фосфатаза попадает в молоко из клеток молочной железы, но может вырабатываться микрофлорой молока (*E. coli*, *Vac. ceteus*, *Vac. mucedo* и др.). Она концентрируется главным образом на оболочках шариков жира и частично связана с белками.

Кислая фосфатаза связана в основном с белками и незначительно — с оболочками жировых шариков. Активность фермента по сравнению со щелочной фосфатазой незначительна. Структура щелочной и кислой фосфатаз до конца не выяснена. Оба фермента катализируют гидролиз большого числа различных эфиров фосфорной кислоты с образованием неорганического фосфата*:



Щелочная фосфатаза молока чувствительна к повышенной температуре — полностью инактивируется при нагревании до 63°C в течение 30 мин, а также при кратковременной и моментальной пастеризации (при 72...85°C), кислая фосфатаза термостабильна. Высокая чувствительность щелочной фосфатазы к нагреванию положена в

* Кислая фосфатаза в кислой среде способна к дефосфорилированию казеина.

основу метода контроля эффективности пастеризации молока и сливок (фосфатазная проба, ГОСТ 3623–73).

Известно, что нативная фосфатаза молока может восстанавливать свою активность после кратковременной высокотемпературной пастеризации. Поэтому в спорных случаях необходимо проводить дифференцированное определение реактивированной и остаточной фосфатазы.

Рибонуклеаза (Н.Ф.3.1.27.5). Фермент катализирует расщепление рибонуклеиновой кислоты на нуклеотиды. Рибонуклеаза А молока по аминокислотному составу и свойствам аналогична рибонуклеазе поджелудочной железы, фермент попадает в молоко из крови.

Из молока выделен активный фактор роста сосудов — *ангиогенин* (от греч. *angeion* — сосуд), имеющий структурную гомологию с панкреатической рибонуклеазой и обладающий бактерицидным действием.

Гликозидазы (Н.Ф.3.2). К ним относятся β-галактозидаза, амилазы, лизоцим и др.

β-Галактозидаза, или лактаза. β-Галактозидаза катализирует реакцию гидролитического расщепления лактозы на моносахариды (галактозу и глюкозу). Клетки молочной железы лактазу практически не синтезируют, ее вырабатывают молочнокислые бактерии и некоторые дрожжи. Фермент имеет оптимум действия при рН 5 и температуре 40°C.

В последние годы возрос интерес к ферментативному гидролизу лактозы в молоке и молочной сыворотке. Для обработки сыворотки часто применяют иммобилизованную β-галактозидазу.

С помощью β-галактозидазы можно превратить плохо растворимый молочный сахар в некристаллизующую и хорошо сбраживаемую смесь глюкозы и галактозы. Для этой цели фермент получают при культивировании определенных видов дрожжей, микроскопических грибов (*Kluyveromyces lactis*, *Saccharomyces fragilis*, *Alternaria tenuis* и др.) и бактерий (*E. coli*, *Str. thermophilus* и др.).

Фермент применяют при выработке гидролизованного молока, а также молочной сыворотки, используемой в пищевой промышленности (хлебобулочной, кондитерской). В настоящее время во всех странах находит широкое применение способ получения низколактозного питьевого молока, кефира, йогурта и других продуктов для детей и взрослых людей, организм которых недостаточно усваивает лактозу. В РФ для этой цели используют препарат «Максилат» (производитель Нидерланды), представляющий собой дрожжевую лакта-

зу, полученную из натуральных молочнокислых дрожжей *Kluyveromyces*. Гидролиз лактозы молока осуществляют при pH 6,3...6,7 и температуре 35...40°C (но препарат может работать при температуре 4...6°C).

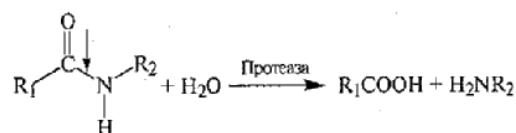
Амилазы. В нормальном молоке содержится в основном α -амилаза, β -амилаза обнаружена в молоке лишь отдельных животных.

Фермент катализирует расщепление полисахаридных цепей крахмала, гликогена, полисахаридов. Активность α -амилазы в молоке сравнительно высокая и ее количество повышается при заболевании животных. Фермент связан с лактоглобулиновой фракцией молока, имеет оптимум действия при pH 7,4 и температуре 37°C, инактивируется при всех видах пастеризации.

Лизоцим (мурамидаза). Лизоцим катализирует гидролиз 1,4- β -связей между остатками N-ацетилмурамовой кислоты и N-ацетилглюкозамина в полисахаридах клеточных стенок некоторых видов бактерий, в первую очередь грамположительных (патогенные стафилококки, стрептококки и другие возбудители мастита коров). Наряду с другими антибактериальными факторами лизоцим в небольшой степени обуславливает бактерицидные свойства молока. Коровье молоко содержит небольшое количество лизоцима — в среднем 13 мкг в 100 см³, женское молоко содержит 10...100 мкг в 100 см³.

Лизоцим выделен из коровьего молока в чистом виде, он имеет несколько типов, изучены их физико-химические, иммунохимические свойства и аминокислотный состав. Лизоцим является основным белком (с молекулярной массой около 15 000 и оптимумом действия при pH 7,9), стабилен в кислой среде, выдерживает нагревание молока до высоких температур.

Протеазы (протеиназы) (Н.Ф.3.4). В молоке содержатся разнообразные нативные и микробные протеазы. Кроме того, для свертывания белков в молоко вносят протеазы животного происхождения. Все они относятся главным образом к двум подподклассам: щелочные (сериновые) протеазы (Н.Ф.3.4.21) и кислые (карбоксильные) протеазы (Н.Ф.3.4.23). Они отличаются строением каталитического центра, оптимумом pH и субстратной специфичностью. Протеазы катализируют гидролиз пептидных связей в молекулах белков (казеина) молока:



Нативные и микробные протеазы молока. К нативным протеазам относится щелочная протеаза — плазмин (содержание второй щелочной протеазы — тромбина в молоке незначительно). Микрофлора молока вырабатывает щелочные и кислые протеазы.

Плазмин попадает в молоко из крови, содержится в низких концентрациях (около 0,3 мг/л), связан с казеиновыми мицеллами и лишь частично — с оболочками жировых шариков. Присутствует в молоке главным образом в виде профермента — *плазминогена*, количество которого в 6...8 раз выше содержания плазмينا.

Молекулярная масса плазмينا составляет 48 000, по-видимому, он может находиться также в виде димера с массой около 100 000. Фермент проявляет свою активность при pH 6,5...9,0 и температуре 5...55°C.

Плазмин довольно термостабилен. Так, пастеризация молока при температуре 72°C в течение 15 с снижает активность фермента лишь на 10%, а полная инактивация фермента наступает при нагревании молока до 80°C в течение 10...30 мин или после стерилизации при 142°C.

Ингибиторами фермента являются соединения типа ингибитора трипсина, соли тяжелых металлов и, возможно, β -лактоглобулин. Активаторами плазмينا являются ионы кальция, 2%-й раствор хлорида натрия и др.

Плазмин проявляет определенную субстратную специфичность по отношению к фракциям казеина, расщепляя пептидные связи, образованные карбоксильными группами лизина. Наиболее чувствительны к плазмину β - и α_{s2} -казеин; α_{s1} - и κ -казеин гидролизуются много медленнее; β -лактоглобулин и α -лактальбумин устойчивы к действию фермента.

Действие плазмина на β -казеин сводится к разрыву пептидных связей Лиз (28)—Лиз (29), Лиз (105)—Гис (106), Лиз (107)—Глу (108) с образованием γ_1 -, γ_2 -, γ_3 -казеинов и фосфопептидов (см. рис. 2.3 на с. 66 и 2.13).

Необратимый распад β -казеина под действием плазмина (а также микробных протеаз) происходит при длительном низкотемпературном хранении сырого молока и сопровождается образованием горьких пептидов и других продуктов, придающих сырью посторонний вкус. Кроме того, снижается сыропригодность молока, а также выход сыра и других белковых продуктов, так как образу-

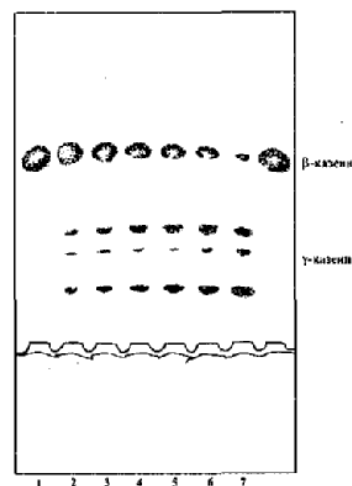


Рис. 2.13. Электрофорез 2%-го β -казеина после инкубации с раствором протеазы молока (активностью $2,5 \cdot 10^{-3}$ ед. плазмина) при 37°C (по Сноерину и Рилу):

1 — 0; 2 — 1 ч; 3 — 1,5 ч; 4 — 2 ч; 5 — 2,5 ч; 6 — 3 ч; 7 — 4 ч

щийся γ -казеин не свертывается сычужным ферментом и «теряется» с сывороткой.

Микрофлора молока, особенно психротрофные бактерии (бактерии родов *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes* и др.), выделяют активные термостабильные протеазы, относящиеся к щелочным, кислым и другим видам протеолитических ферментов. Они действуют при pH 6,8...8,0, более активны по отношению к κ - и β -казеину, чем к α_s -казеину. Они могут ухудшить технологические свойства молока и вызвать различные пороки вкуса.

Молочнокислые бактерии заквасок продуцируют кислые протеазы, способные гидролизовать казеин, проявляя специфичность к β -казеину. Молочнокислые стрептококки обладают более низкой протеолитической активностью по сравнению с молочнокислыми палочками, особенно термофильными лактобактериями.

Протеазы животного происхождения и их заменители. При производстве творога и сыров для свертывания белков молока применяют кислые протеазы — химозин и пепсин. Обе протеазы содержат в активном центре карбоксильные группы аспарагиновой кислоты, обладают молокосвертывающей, протеолитической и пептидазной активностью.

Химозин, или реннин содержится в сычуге телят, ягнят и козлят молочного возраста. Химозин образуется из предшественника — прохимозина. Его молекулярная масса составляет около 30 000, оптимум pH действия фермента равен 4 (фермент проявляет стабильность при pH 5,3...6,3). Химозин обладает высокой молокосвертывающей активностью и низкой протеолитической активностью.

Пепсин вырабатывается слизистой желудка взрослых животных (а также свиней и птиц) в виде пепсиногена, переходящего в активный

фермент под действием HCl. Фермент получен в кристаллическом виде, его молекулярная масса равна 35 000, он имеет оптимум pH действия ферментов 1...2,2 и стабилен при pH 3,0...4,5.

Главный недостаток пепсинов — высокая чувствительность к pH. Так, говяжий пепсин теряет активность при pH выше 6,7, свиной — уже при pH 6,6. Все пепсины обладают меньшей молокосвертывающей активностью по сравнению с химозином, но более высокой протеолитической активностью, так как разрывают в белках большее количество пептидных связей.

Для свертывания казеина в сыроделии используют молокосвертывающий препарат, называемый сычужным ферментом (сычужным порошком), который содержит оба компонента сычуга крупного рогатого скота молочного возраста — химозин и пепсин.

Сычужный фермент имеет различное соотношение химозина и пепсина — чем ниже возраст теленка, тем выше содержание химозина в препарате. Отечественный сычужный порошок содержит 60...70% химозина и примесь 30...40% пепсина, имеет активность 100 000 усл. ед., оптимальную активность при pH 6,2 и температуре 40°C . Из-за рубежа поступает сычужный порошок с содержанием химозина 75...100% и активностью 150 000 усл. ед. и выше.

Для экономии сычужного фермента в РФ выпускают смесевые композиции сычужного фермента и говяжьего пепсина (препараты ФП-ВНИИМС, ФП-2), содержащие 50 и 25% химозина, или композиции сычужного фермента, говяжьего и куриного пепсинов («Алтамим»), а также композиции говяжьего и куриного пепсинов (ФП-6, ФП-6 «НТ» и др.).

С ростом объемов мирового производства сыра сычужный фермент стал дефицитом, поэтому делаются попытки его замены более дешевыми микробными коагулянтами. Предложено много различных заменителей сычужного фермента, как у нас, так и за рубежом — «Руссин», «Ренниномукорин», «Мейто» (Япония), «Фромаза» (Франция), «Супарен» (США) и др. Однако большинство выпускаемых ферментных препаратов, наряду с молокосвертывающей способностью, обладают высокой протеолитической активностью. Они вызывают глубокий гидролиз казеина, что приводит к появлению в сыре горечи.

Сейчас на наш рынок поступают улучшенные микробные коагулянты плесневого и дрожжевого происхождения — «Супарен», «Фромаза» и «Максирен».

Ферментный препарат «*Супарен*» получен из плесеней *Mucor rousellii* и *Endothia parasitica* и рекомендуется для производства сыров с высокой температурой второго нагревания, так как имеет довольно высокую протеолитическую активность, но отличается термоллабильностью.

«*Фромаза*», являющаяся кислой протеазой штамма *Mucor michei*, обладает меньшей протеолитической активностью и по свойствам более похож на фермент животного происхождения.

По действию на белки молока наиболее близок к сычужному ферменту препарат «*Максирен*», представляющий собой 100%-ный чистый химозин.

Ферменты других классов. Кроме оксидоредуктаз и гидролаз в молоке обнаружены ферменты других классов — трансферазы, лиазы, изомеразы. Они переходят в молоко из клеток молочной железы или вырабатываются микрофлорой молока.

К ним относятся нативные и бактериальные аминок-, фосфо-, гликозил- и другие *трансферазы* — аланинамино- и аспартаминотрансфераза, ацетаткиназа, гексокиназа, лактозосинтаза, роданеза и др. Они играют важную роль в обмене веществ в клетках молочной железы, а также принимают участие при выработке и созревании сыров и других молочных продуктов.

Различные *лиазы* (альдолаза, пируватдекарбоксилаза, декарбоксилазы аминокислот и др.) осуществляют расщепление фруктозо-дифосфата и пировиноградной кислоты при молочнокислом и спиртовом брожении, а также декарбоксилирование валина, лизина и других аминокислот с образованием аминов — при созревании сыров.

Ферменты класса *изомераз* (триозофосфат-, глюкозофосфатизомераза и др.) участвуют в обмене веществ в клетках молочной железы и при брожении лактозы.

Витамины

Молоко содержит практически все витамины, необходимые для нормального развития новорожденного в первые недели его жизни (табл. 2.10). Большинство витаминов (и провитаминов) поступает в организм животного с кормом и синтезируется микрофлорой рубца. Содержание витаминов в сыром молоке зависит от кормовых рационов, времени года, физиологического состояния, породы и индивидуальных особенностей животного. При этом зависимость со-

Таблица 2.10. Нормы физиологических потребностей человека в витаминах

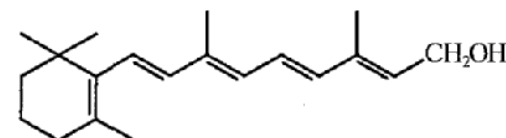
Витамины	Суточная потребность, мг		Среднее содержание в молоке, мг%
	взрослого человека*	грудных детей	
Витамин А	0,8...1,0	0,4	0,03
Витамин D	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-3}$
Витамин E	8,0...10,0	3,0...4,0	0,09
Тиамин (витамин B ₁)	1,1...1,4	0,3...0,5	0,04
Рибофлавин (витамин B ₂)	1,3...1,7	0,4...0,6	0,15
Ниацин (витамин PP)	14...18	5...7	0,10
Витамин B ₆	1,8...1,6	0,4...0,6	0,05
Фолиевая кислота	$200 \cdot 10^{-3}$	$(40...60) \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Витамин B ₁₂	$3 \cdot 10^{-3}$	$(0,3...0,5) \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-3}$
Аскорбиновая кислота	70,0	30...40	1,5

* Нормы для работников II группы.

держания витаминов от состава кормов характерна в большей степени для жирорастворимых витаминов, чем для водорастворимых. Последние могут синтезироваться микрофлорой рубца коровы. В настоящее время разработаны кормовые рационы для весенне-зимнего сезона, обеспечивающие достаточное количество жирорастворимых и водорастворимых витаминов в молоке. Однако содержание некоторых витаминов снижается при транспортировке, хранении и тепловой обработке молока.

Жирорастворимые витамины. В молоке (главным образом в составе оболочек жировых шариков) присутствуют жирорастворимые витамины A, D, E, K, а также их провитамины. Их общей особенностью кроме растворения в жирах является полиизопреноидная структура, то есть построение их молекул из остатков изопрена.

Витамины группы A. Молоко содержит в основном витамин A₁ (ретинол):



Витамин A образуется в слизистой кишечника животных из каротинов (α -, β -, γ -форм) корма. При этом у коров часть каротинов всасыва-

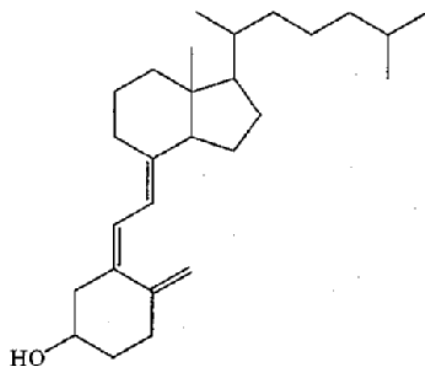
ется в кишечнике без трансформирования в витамин А, обнаруживается в печени и затем в молоке. Наиболее высокой биологической активностью обладает β -каротин кормов, другие изомеры менее активны. Скорость превращения каротина в витамин А и его переход в молоко зависят от физиологического состояния животных и времени года.

Концентрация витамина А в молоке колеблется от 0,04 до 1 мг/кг (содержание β -каротина составляет около 0,2 мг/кг). Она повышена в молозиве и в молоке первого месяца лактации и к концу лактации понижается. Наиболее богато витамином А (и β -каротином) молоко летом, когда животные поедают зеленый корм, содержащий много каротина. Масло, выработанное из молока летом, содержит в четыре раза больше витамина А, чем масло зимнего периода.

Основным поставщиком витамина А и β -каротина для человека являются сливочное масло (100 г масла удовлетворяет 75% его суточной потребности), сливки, сметана и сыры.

В настоящее время по рекомендации Института питания РАМН с целью витаминизации пищи в молочные продукты стали вносить водорастворимый β -каротин (препарат циклокар) и поливитаминный премикс, содержащий жирорастворимые витамины — А, D₃, Е, а также водорастворимые витамины — С, В₁ и др.

Витамины группы D (кальциферолы). В молоке содержатся, по-видимому, все формы витамина D, но основным является витамин D₃ (холекальциферол):



Витамин D₃ является предшественником биологически активного 1,25-дихолекальциферола, который способствует всасы-

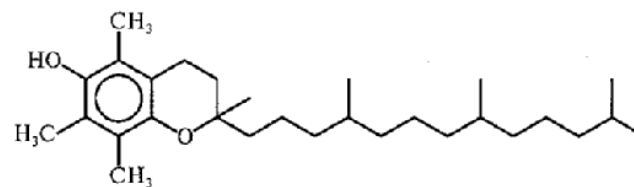
ванию кальция и фосфора корма в тонком кишечнике и переходу кальция в кровь при растворении костной ткани. При недостатке витамина D₃ нарушается синтез кальций-связывающих белков в стенках кишечника, что приводит к снижению всасывания ионов кальция и отложения в костной ткани фосфата кальция, близкого к гидроксиапатиту Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. В результате у молодняка развивается рахит, а у взрослых животных — остеомаляция (от греч. *malakia* — мягкость) с одновременным снижением количества кальция в молоке.

Молоко содержит сравнительно мало витамина D₃ (от 0,34 до 1,5 мкг/кг), летом его количество в 5...8 раз выше, чем зимой.

Эффективным средством, позволяющим увеличить содержание витамина D в молоке, является облучение животных УФ-лучами и скармливание им препаратов этого витамина.

Поставщиком витамина D для человека служат сливочное масло и сыры (100 г продукта удовлетворяют 60 и 40% суточной потребности, соответственно).

Токоферолы (витамин Е). Витамин Е представлен в молоке группой токоферолов α , β , σ и др. Главным компонентом фракции токоферолов является α -токоферол:

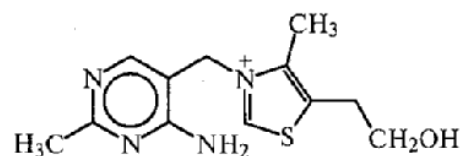


В молоке, по данным Р. Б. Давидова с сотрудниками, содержится незначительное количество витамина Е — от 0,2 до 1,9 мг/кг (летом оно выше, чем зимой). Основным источником витамина Е для человека являются растительные масла. Витамин Е является естественным антиоксидантом витамина А и липидов.

Витамин К (филлохиноны). Этот витамин синтезируется микрофлорой кишечника животного. В коровьем молоке содержится в незначительном количестве (30...40 мкг/кг).

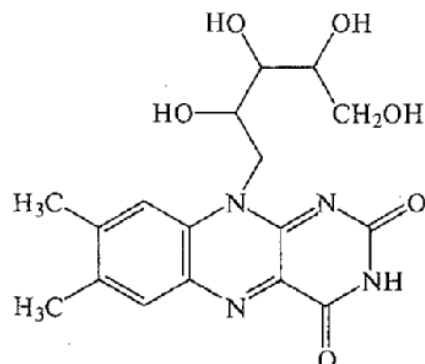
Водорастворимые витамины. К водорастворимым витаминам молока относятся витамины группы В, аскорбиновая кислота и биотин.

Тиамин (витамин В₁). Витамин синтезируется микрофлорой в желудочно-кишечном тракте животных и поступает с кормом:



В молоке содержится свободный тиамин (50...70% всего количества), а также фосфорилированный (в виде кофермента ТДФ) и связанный с белком. Количество тиамина в молоке в течение года почти постоянно, практически не зависит от состава кормов и составляет 0,1...0,8 мг/кг.

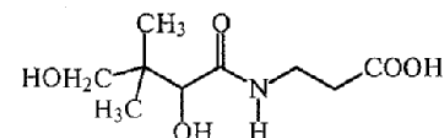
Рибофлавин (витамин В₂). Рибофлавин обладает свойствами желто-зеленого пигмента и обуславливает окраску молочной сыворотки:



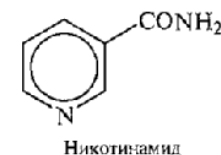
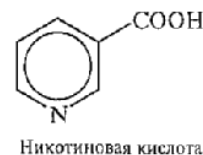
Рибофлавин содержится в молоке в свободном состоянии и входит в состав коферментов (ФМН и ФАД) окислительно-восстановительных флавиновых ферментов молока. Его количество в молоке значительно и колеблется от 1 до 2,8 мг/кг. В молозиве его содержится в 3...4 раза больше, чем в молоке. Витамин переходит в молоко из корма и синтезируется микрофлорой рубца животных. Около половины потребности человека в витамине В₂ удовлетворяется за счет молока и молочных продуктов (сыры, творог, йогурт, кефир и др.).

Пантотеновая кислота (витамин В₃). Пантотеновая кислота содержится в зеленых растениях, а также синтезируется дрожжами и микрофлорой желудочно-кишечного тракта животных. Биохимическая роль пантотеновой кислоты заключается в том, что она входит в состав кофермента А, играющего важную роль в синтезе жир-

ных кислот, липидов, холестерина, лимонной кислоты и т.д. В клетках молочной железы она также принимает участие в биосинтезе составных частей молока. Для дрожжей, молочнокислых и пропионовокислых бактерий пантотеновая кислота выполняет функцию фактора роста. Молоко содержит 2...3,8 мг/кг пантотеновой кислоты.

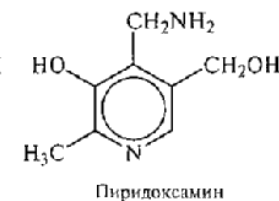
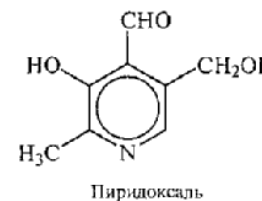
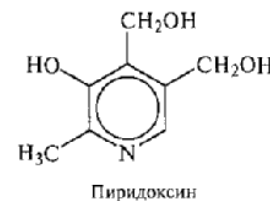


Ниацин (витамин В₃, РР, никотиновая кислота). Никотиновая кислота и ее амид встречаются в природных продуктах, в том числе в молоке, в свободном состоянии и в составе коферментов НАД и НАДФ дегидрогеназ:



Молоко характеризуется сравнительно малым количеством никотиновой кислоты и ее амида (0,7...2,4 мг/кг), однако его белки богаты триптофаном, который в организме животного и человека метаболизируется до никотиновой кислоты.

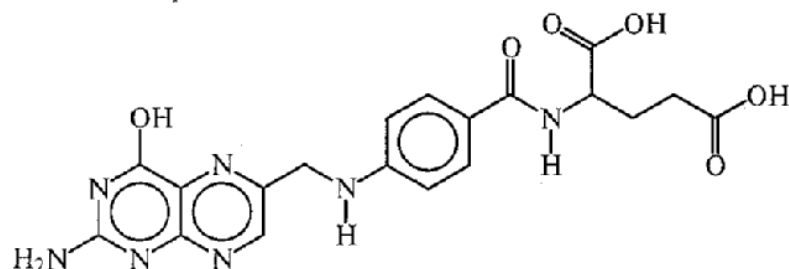
Пиридоксин (витамин В₆). В тканях животных и в молочных продуктах витамин В₆ в основном находится в виде пиридоксина, пиридоксала, пиридоксамина и их фосфорных эфиров:



Фосфорпроизводное пиридоксала — пиридоксальфосфат — является коферментом многих ферментов, в том числе трансфераз, катализирующих пераминирование аминокислот в клетках молочной железы. Содержание пиридоксина и его производных в молоке со-

ставляет 0,1...1,7 мг/кг. Осенью концентрация витамина в молоке выше, чем зимой и летом.

Фолиевая кислота (витамин B₉, фолацин). Фолиевая кислота широко распространена в растительных кормах. Кроме того, у животных она синтезируется микрофлорой кишечника. Фолацин находится в организме как в свободном, так и в связанном состоянии, выполняя вместе с витамином B₁₂ роль кофермента в реакциях метилирования.

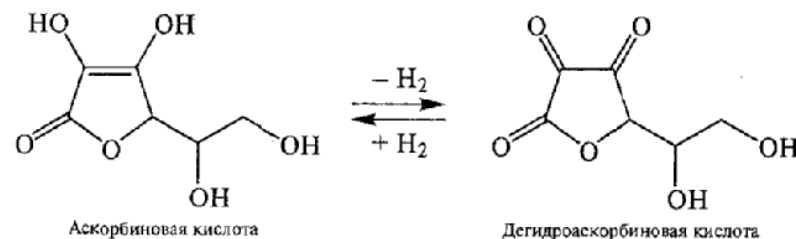


В молоке содержание фолиевой кислоты колеблется от 0,004 до 2,6 мг/кг (ее количество повышено в твороге и сырах за счет биосинтеза микрофлорой заквасок). Фолиевая кислота и входящая в ее состав парааминобензойная кислота являются факторами роста для многих микроорганизмов. Поэтому недостаток ее и других факторов роста — ниацина, пантотеновой кислоты и биотина — в молоке весной может быть причиной замедленного развития молочнокислых бактерий заквасок.

Цианкобаламин (витамин B₁₂). Витамин B₁₂ синтезируется микроорганизмами рубца и кишечника животных и поступает с кормами животного происхождения (рыбная и мясокостная мука, сыворотка и др.). У жвачных он принимает участие в метаболизме пропионовой кислоты, синтезе нуклеиновых кислот, метионина, холина и т.д. В молоке витамин B₁₂ и фолиевая кислота связаны с защитным белком. Количество витамина в молоке составляет 2,2...5,9 мкг/кг, но его содержание повышено в сырах и твороге. Следовательно, молоко и молочные продукты являются существенным источником цианкобаламина для человека, покрывая от 20 до 75% его суточной потребности.

Аскорбиновая кислота (витамин C). Аскорбиновая кислота активно участвует в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в организме животных (и молоке). Она легко

окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту (которая может быть гидролизирована с образованием дикетоглулоновой кислоты):

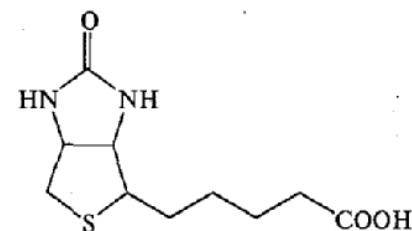


Витамин C синтезируется в организме животных из глюкозы по схеме D-глюкоза — D-глюкуроновая кислота — L-гулоновая кислота — L-аскорбиновая кислота. Он также синтезируется микрофлорой рубца. Количество витамина C в молоке колеблется от 6 до 20 мг/кг. Оно зависит от индивидуальных особенностей животных, обычно повышается осенью и зимой, а понижается летом.

В свежем молоке содержится 67...78% восстановленной формы аскорбиновой кислоты (АК), количество дегидроаскорбиновой кислоты (ДАК) составляет 22...33%. Образующаяся при окислении ДАК обладает свойствами витамина, продукты дальнейшего ее окисления этими свойствами не обладают. Окисление аскорбиновой кислоты в молоке катализируется аскорбатоксидазой, ускоряется в присутствии металлов (железа, меди), света, воздуха, а также при нагревании.

При выпуске витаминизированного молока и кисломолочных напитков следует использовать при розливе бутылки из темного стекла, полимерную или бумажную тару.

Биотин (витамин H). В животном организме биотин принимает участие в реакциях транскарбоксилирования, например, в образовании шавелевоуксусной кислоты из пировиноградной, малонил-КоА из ацетил-КоА и т.д. Он также необходим для развития дрожжей и молочнокислых бактерий. Формула биотина следующая:



В молоке содержится 0,02...0,05 мг/кг биотина.

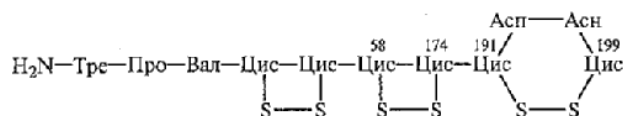
К группе водорастворимых витаминов можно отнести разнообразные химические вещества, обладающие витаминными свойствами. Это *оротовая кислота* (витамин В₁₂) и *карнитин*, которые мы рассматривали в разделе небелковых азотистых соединений; *пангамовая кислота* (витамин В₁₅), обладающая липотропным действием; *холин*, участвующий в синтезе метионина и некоторых фосфолипидов; *парааминобензойная кислота*, являющаяся фактором роста микроорганизмов и некоторые другие соединения.

Гормоны

В молоко из крови переходят эндогенные гормоны (гормоны, выделяемые эндокринными железами животного) и экзогенные гормоны (гормональные препараты, применяемые для стимулирования молочной продуктивности, развития животных, усвоения кормов и т.д.). О содержании гормонов в молоке известно пока сравнительно мало. По химическому строению некоторые из них являются пептидами и белками, большая группа имеет стероидную структуру, другие представляют собой производные аминокислот и жирных кислот.

Гормоны пептидной природы. К ним относятся обнаруженные в молоке пролактин, окситоцин и соматотропин.

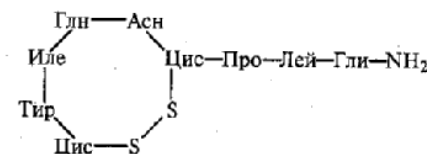
Пролактин (лактогенный гормон). Это гормон передней доли гипофиза, стимулирующий развитие молочных желез, образование и секрецию молока. Представляет собой белок с молекулярной массой 24 000. Состоит из одной полипептидной цепи, содержащей на N-конце треонин, C-конец у него отсутствует, вместо него имеется кольцевая структура:



Содержание пролактина в молоке коров варьирует значительно и составляет $(5...200) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. В молозиве пролактина в 2...7 раз больше, чем в молоке.

Окситоцин. Это гормон задней доли гипофиза, который вызывает синтез белка в молочной железе и стимулирует секрецию мо-

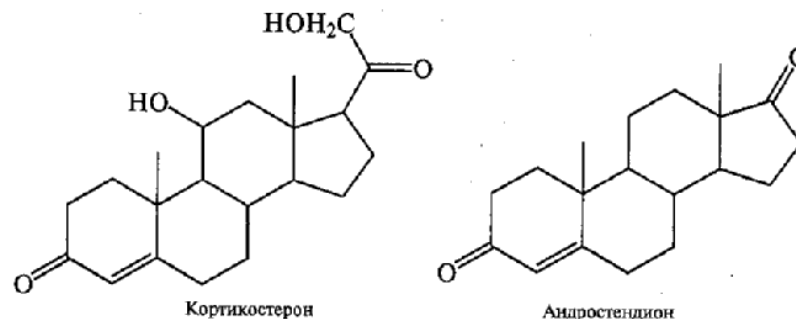
лока. Его содержание в молоке неизвестно. Он представляет собой циклический нонапептид:



Соматотропин или гормон роста передней доли гипофиза, ускоряющий рост и увеличивающий массу тела. Это белок с молекулярной массой 21 000. Введение гормона дойным коровам увеличивает удои молока на 4...39%.

Стероидные гормоны. В молоке обнаружены следующие стероидные гормоны: кортикостероиды и половые гормоны — андрогены, эстрогены и прогестерон.

Кортикостероиды (кортикостерон, кортизол) являются гормонами коры надпочечников, оказывают значительное влияние на обмен углеводов и белков. Вместе с другими стероидными гормонами способствуют развитию молочной железы, образованию и секреции молока.



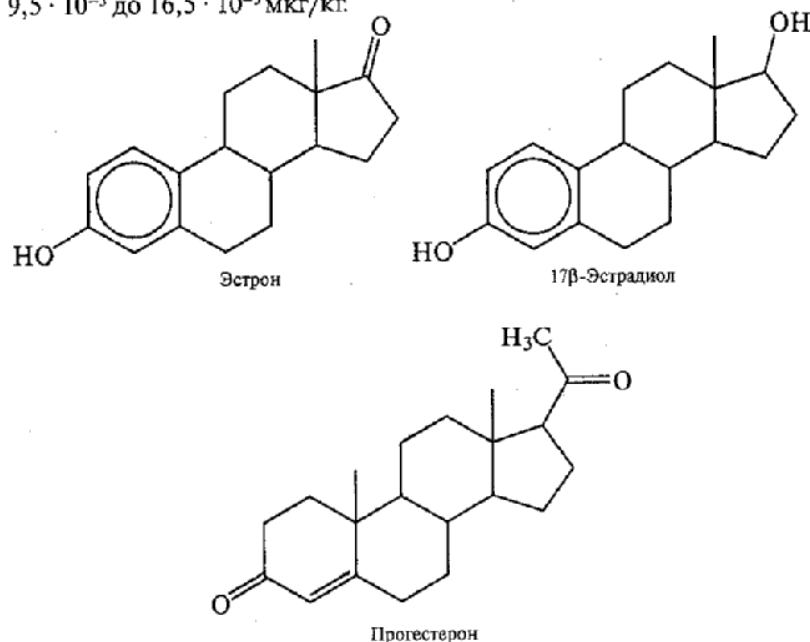
Кортикостероиды в молоке связаны с белками, их количество сравнительно постоянно и составляет около $(0,2...0,5) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Андрогены (андростендион, тестостерон) относятся к мужским половым гормонам. Содержание андростендиона в молоке составляет $(0,5...2,0) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, тестостерона — $(0,5...0,15) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Эстрогены (17 α -, 17 β -эстрадиол, эстрон) и прогестерон. Это женские половые гормоны, определяющие половой цикл, периоды бере-

менности и лактации. Они также вызывают рост молочных желез, влияют на белковый, жировой и водно-солевой обмен и т.д. Препараты 17 β -эстрадиола* и прогестерона применяют в ветеринарной практике для стимуляции родов и лактации. В молоко переходит около 1% содержащихся в крови эстрогенов и прогестерона.

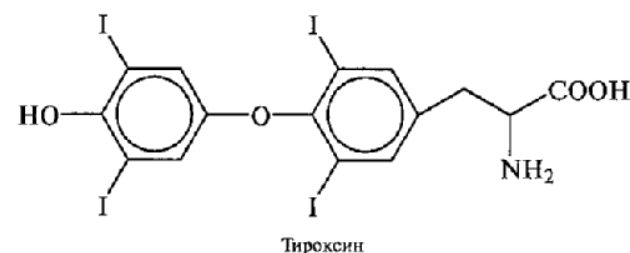
Содержание эстрогенов в молозиве составляет $(1,5...3) \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, в нормальном молоке оно в 10...100 раз ниже. Количество прогестерона в молоке коррелирует с содержанием жира и колеблется от $9,5 \cdot 10^{-3}$ до $16,5 \cdot 10^{-3}$ мкг/кг.



Гормоны — производные аминокислот и жирных кислот. К ним можно отнести тироидные гормоны и простагландины.

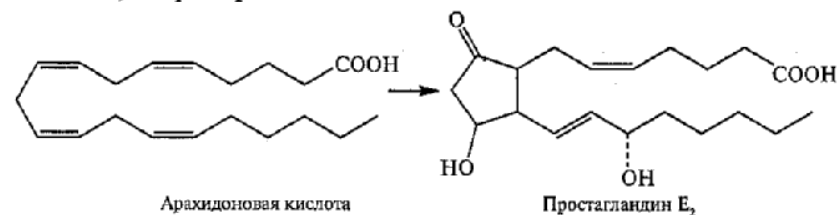
Тироидные гормоны (тетраиодтиронин, или тироксин, трииодтиронин) представляют собой производные тирозина, вырабатываются щитовидной железой. Тироксин принимает активное участие в регулировании биохимических процессов в рубце, способствует повышению массовой доли жира в молоке.

* Медико-биологическими требованиями определены допустимые уровни содержания в молоке и масле 17 β -эстрадиола.



О содержании тироидных гормонов в коровьем молоке известно очень мало.

Простагландины. Это группа тканевых гормонов, которые образуются во многих органах и тканях организма. Они являются производными полиненасыщенных жирных кислот (арахидоновой и др.). О присутствии простагландинов в коровьем молоке данных нет, но их синтез из полиненасыщенных жирных кислот липидов молока возможен. Образование простагландинов происходит в результате окислительного замыкания пятичленного цикла в середине цепи жирной кислоты, например



ГАЗЫ

Молоко при получении, хранении, транспортировке и обработке соприкасается с воздухом, газы которого растворяются в нем согласно общим законам растворимости газов в воде. Общее содержание газов в 1 кг молока составляет 60...120 мг, из них на долю углекислого газа приходится 60...70%, кислорода — 6...10%, азота — 25...30%. В молоке содержится также незначительное (около $0,2 \cdot 10^{-3}$ М) количество аммиака. После дойки содержание газов в молоке устанавливается на определенном постоянном уровне. При хранении, транспортировке и обработке молока количество отдельных газов в нем меняется. Так, в процессе хранения молока вследствие развития микроорганизмов количество аммиака увеличивается, а кислорода пони-

жается. Поэтому представляется возможным контролировать качество принимаемого молока по содержанию в нем этих газов.

В процессе очистки, перекачивания, а также при транспортировке молока количество кислорода в нем может повыситься, что способствует увеличению окислительно-восстановительного потенциала и появлению в молоке во время хранения окисленного привкуса. При пастеризации, наоборот, растворенный кислород и углекислый газ улетучиваются, что сопровождается снижением окислительно-восстановительного потенциала и титруемой кислотности молока.

ПОСТОРОННИЕ ВЕЩЕСТВА И ПУТИ ИХ ПОПАДАНИЯ В МОЛОКО

В настоящее время серьезное внимание уделяется проблеме загрязнения (контаминации) кормов и пищевых продуктов посторонними, или чужеродными, веществами, многие из которых являются токсичными для животных и человека (вызывая пищевые отравления и пищевые инфекции), а некоторые опасны с точки зрения отдаленных последствий, так как обладают гепатотропным, канцерогенным и мутагенным действием. К чужеродным веществам молока, имеющим значение с точки зрения охраны здоровья человека, относятся широкий круг веществ: антибиотики, пестициды, токсичные элементы, радионуклиды, нитраты, нитриты, полициклические ароматические углеводороды, хлорированные бифенилы, микотоксины, бактериальные яды и др. Помимо токсичности многие из этих веществ обладают свойством нарушать ход технологических процессов при выработке молочных продуктов, что приводит к снижению их качества и пищевой ценности.

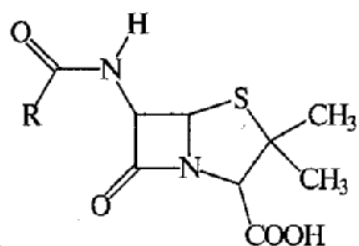
В нашей стране осуществляется систематический контроль уровня загрязненности молока посторонними веществами в соответствии с принятыми стандартами, регламентирующими их содержание (табл. 2.11).

Загрязнения веществами, применяемыми в животноводстве. С целью профилактики заболеваний, повышения продуктивности сельскохозяйственных животных, улучшения усвоения кормов в последние годы широко применяют различные лекарственные и химические препараты. Это антибиотики, сульфаниламиды, гормональные препараты и др.

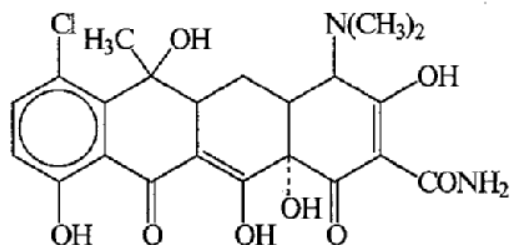
Таблица 2.11. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов (СанПиН 2.3.2.1078-01)

Индекс, группа продуктов	Показатели	Допустимые уровни, мг/кг(л), не более	Примечание
1.2.1. Молоко, сливки сырые и термически обработанные, пахта, сыворотка молочная, жидкие кисломолочные продукты, в т.ч. йогурт, сметана, напитки на молочной основе	Токсичные элементы:		
	свинец	0,1	
	мышьяк	0,05	
	кадмий	0,03	
	ртуть	0,005	
	Микотоксины:		
	афлатоксин M ₁	0,0005	
	Антибиотики:		
	левомецетин	Не допускается	<0,01 ед/г
	тетрациклиновая группа	Не допускаются	<0,01 ед/г
	стрептомицин	Не допускается	<0,5 ед/г
	пенициллин	Не допускается	<0,01 ед/г
	Ингибирующие вещества	Не допускаются	Молоко и сливки сырые
	Пестициды:		
	гексахлорцикло-гексан (α, β, γ-изомеры)	0,05	Молоко, пахта, сыворотка молочная, жидкие кисломолочные продукты, напитки на молочной основе
		1,25	Сливки, сметана, в пересчете на жир
	ДДТ и его метаболиты	0,05	Молоко, пахта, сыворотка молочная, жидкие кисломолочные продукты, напитки на молочной основе
		1,0	Сливки, сметана, в пересчете на жир
	Радионуклиды:		
	цезий-137	100	Бк/л
	стронций-90	25	То же

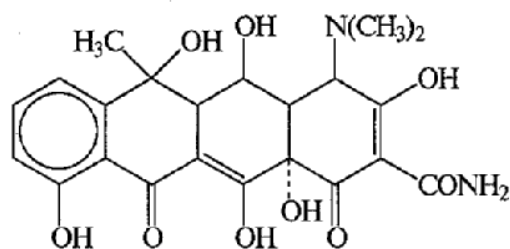
Антибиотики. При лечении мастита и других заболеваний животных применяют следующие антибиотики: пенициллин, стрептомицин, левомецетин, хлортетрациклин, окситетрациклин и др. Наиболее распространены в ветеринарной практике антибиотики пенициллиновой и тетрациклиновой групп:



Пенициллин



Хлортетрациклин (биомицин)



Окситетрациклин

Кроме того, антибиотики-биостимуляторы (биомицин и др.) добавляют в корм для улучшения его усвояемости и стимуляции роста животных.

При лечении животных растворы антибиотиков вводят внутримышечно, а часто — непосредственно в пораженные бактериальными инфекциями доли молочной железы лактирующих животных. Доказано, что введенные антибиотики переходят в молоко (в количестве 10...50% используемой дозы) в течение 48...72 ч и более после инъекции. Их содержание в молоке зависит от дозы, свойств, применяемого препарата, молочной продуктивности и индивидуальных

особенностей животного. Тепловая обработка молока незначительно разрушает антибиотики — после пастеризации в молоке остается 80...92% их первоначального количества. Лишь стерилизация молока существенно снижает их содержание.

Антибиотики ухудшают санитарное качество и технологические свойства молока*. Использование молока с остатками пенициллина и других препаратов может вызвать дисбактериоз и аллергические реакции у людей с повышенной чувствительностью к антибиотикам, а также возникновение у патогенных микроорганизмов резистентности к этим препаратам. Присутствие в молоке антибиотиков даже в небольших концентрациях подавляет развитие молочнокислых бактерий, применяемых при производстве кисломолочных и других молочных продуктов. В то же время посторонняя микрофлора молока (бактерии родов *Enterobacter*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Staphylococcus* и др.) обладает меньшей чувствительностью к антибиотикам. Наиболее чувствительны к антибиотикам термофильный стрептококк и молочнокислые палочки; лактококки показывают среднюю чувствительность. Антибиотики нарушают сычужное свертывание молока при производстве творога и сыра, что отрицательно сказывается на консистенции и вкусе этих продуктов. Горький вкус и невыраженный аромат также характерен для масла сливочного, выработанного из сливок с большим содержанием антибиотиков.

Допустимые концентрации антибиотиков в молоке по рекомендации FAO/ВОЗ составляют 0,02...0,0015 МЕ/см³, в нашей стране их количество не должно превышать 0,01 ед/г для пенициллина, левомицетина, тетрациклина, окситетрациклина и 0,5 ед/г — для стрептомицина.

С целью профилактики молоко, полученное в течение 2...5 дней после введения антибиотиков, запрещено сдавать на молочные заводы.

Молочные заводы контролируют молоко на наличие антибиотиков по разработанному для промышленности микробиологическому методу в соответствии с ГОСТ 23454—79 «Определение в молоке ингибирующих веществ».

Сульфаниламиды и гормональные препараты. Применяемые для борьбы с инфекционными заболеваниями животных *сульфаниламиды* (сульфаметазин, сульфадиметоксин и др.), способны накапливаться и загрязнять молоко. Допустимые уровни загрязнения ими молока и молочных продуктов составляют 0,01 мг/кг.

* Присутствие антибиотиков может исказить результаты редуктазной пробы, завышая сортность принимаемого молока по бактериальной обсемененности

Синтетические гормональные препараты (прогестерон, 17 β -эстрадиол, тестостерон и др.), используемые в животноводстве и ветеринарной практике для стимуляции роста животных, ускорения полового созревания, улучшения усвояемости кормов, также могут накапливаться в организме животных и переходить в молоко. Остаточные количества их в молоке не представляют опасности для здоровья человека. Медикобиологическими требованиями лишь установлены допустимые уровни содержания препарата 17 β -эстрадиола в пищевых продуктах. Для молока и молочных продуктов они составляют 0,0002 мг/кг, для масла — 0,0005 мг/кг.

Вещества, поступающие из окружающей среды. Загрязнение кормов (молока и молочных продуктов) чужеродными веществами или ксенобиотиками, зависит от степени загрязнения окружающей среды. Загрязнители поступают в почву, водоемы и по пищевым цепям — в организм животного и человека, оказывая отрицательное влияние на его здоровье (рис. 2.8).

К посторонним веществам следует отнести пестициды, токсичные элементы, радионуклиды, нитраты и нитриты, растительные яды, бенз(а)пирен, полихлорированные бифенилы и др.

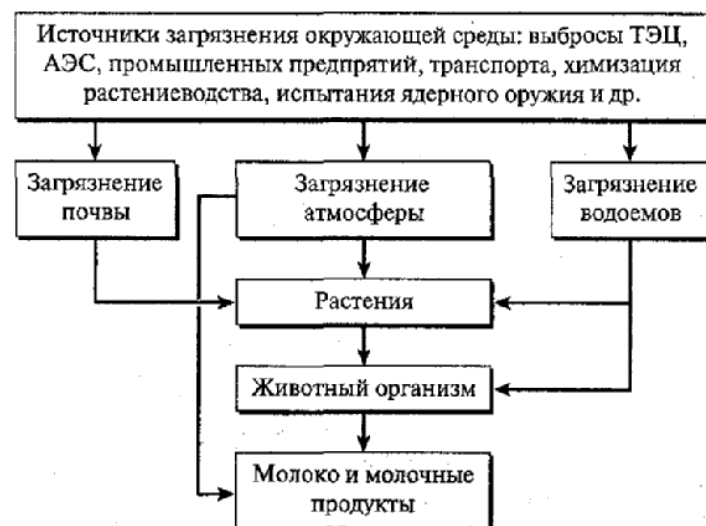
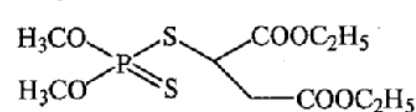
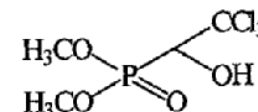


Рис. 2.8. Схема поступления посторонних веществ из окружающей среды в молоко и молочные продукты

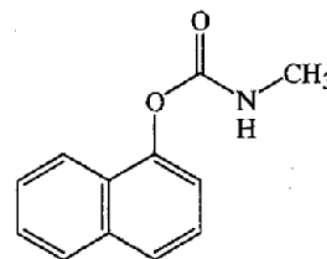
Пестициды. В молоко пестициды попадают через загрязненный корм или через кожу при санитарной обработке шерстного покрова животных против насекомых. Для этой цели в настоящее время широко используют фосфорорганические, карбаматные пестициды, в прошлые годы — хлорорганические.



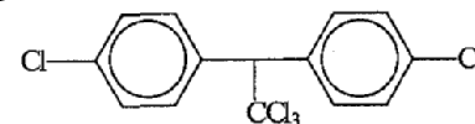
Карбофос



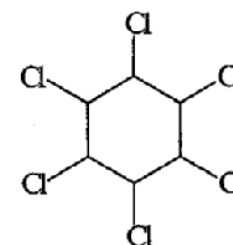
Хлорофос



Севин (карбамат)



Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ)



Гексахлорциклогексан (ГХЦГ, гексахлоран)

Степень перехода в молоко и токсичность этих групп соединений различна. Фосфорорганические и карбаматные пестициды (карбофос, хлорофос, фосфамид, севин и др.) очень быстро разрушаются в организме животного, не выделяются с молоком или выделяются в незначительных количествах.

Хлорорганические пестициды (ДДТ, альдрин, ГХГЦ и его изомеры, гептахлор и др.) обладают высокой стойкостью во внешней среде. При поступлении в организм животного они аккумулируются в жировой ткани, и длительное время выделяются с молоком.

Поскольку молоко, содержащее остатки хлорорганических пестицидов, может обладать токсическими свойствами, их концентрация в молоке, что особенно важно при производстве продуктов детского питания, строго регламентируется (см. табл. 2.11).

Токсичные элементы. Среди загрязнителей пищевых продуктов существенную роль играют токсичные элементы — тяжелые металлы и мышьяк.

Некоторые из тяжелых металлов (свинец, ртуть, кадмий) и мышьяк высокотоксичны и подлежат регламентированию во всех пищевых продуктах, другие (медь, цинк, олово, железо) токсичны только при высоких концентрациях, поэтому их содержание в продуктах должно быть ограничено.

В большинстве случаев загрязнение молока наиболее токсичными тяжелыми металлами (Pb, Hg, Cd) и мышьяком имеет эндогенное происхождение. Эти токсичные элементы поступают в окружающую среду с отходами промышленных предприятий, выхлопными газами автотранспорта, пестицидами, удобрениями и через корм попадают в организм животных. Однако биологические системы коровы нейтрализуют поступившие с кормом токсичные вещества, и в молоке выделяется лишь незначительная часть их. Поэтому молоко по сравнению с другими пищевыми продуктами (мясо, рыба) меньше загрязнено тяжелыми металлами и мышьяком (среднее содержание свинца, ртути и кадмия в 1 кг молока составляет лишь 5...9% допустимого суточного поступления). Однако их концентрация в молоке нормируется. В молочных консервах дополнительно нормируется содержание олова и хрома.

Свинец. Свинец является одним из самых распространенных токсичных элементов. Ежедневное поступление свинца в организм человека с пищей составляет 0,1...0,5 мг.

В человеческом организме избыток свинца блокирует ферментные системы, влияет на биосинтез гемоглобина и депонируется в костной ткани. Основным источником загрязнения почвы, растений (и пищевых продуктов) являются сгорание бензина, содержащего добавки тетраэтилсвинца, отходы плавильных и свинцовообрабатывающих предприятий, пестициды (в баночных консервах — полуда) и др. В молоке содержится 0,01...0,1 мг/кг свинца, но в некоторых районах его количество может превышать ПДК в несколько раз.

Ртуть. Ртуть принадлежит к самым высокотоксичным элементам. Металлическая ртуть и ее неорганические соединения сравни-

тельно быстро выводятся из организма человека, метилртуть и другие алкилртутные соединения являются более опасными, так как медленно выделяются из организма и действуют в основном на центральную нервную систему. Источниками загрязнения пищевых продуктов являются сжигание каменного угля, загрязнение воды стоками целлюлозной, бумажной промышленности и химических предприятий по производству гидроксида натрия и ацетальдегида, пестициды.

Поступление метилртути в молоко, вероятно, связано с использованием для кормления рыбной муки и зерна, протравленного ртутьсодержащими препаратами (гранозан, меркуран). Его содержание в молоке составляет 2...12 мкг/кг (Нечаев и др.).

Кадмий. Металлический кадмий и его соли оказывают сильное токсическое действие на животных и людей. В качестве источника загрязнения пищевых продуктов может служить сжигание топлива на ТЭЦ, гальванотехника, минеральные фосфорсодержащие удобрения (суперфосфат, фосфат калия и др.). Содержание кадмия в молоке составляет около 2,4 мкг/кг (его ПДК равна 0,03 мг/кг).

Мышьяк. Мышьяк ядовит только в высоких концентрациях. Источником загрязнения воды, почвы, растений являются медеплавильные заводы, электростанции, использующие бурый уголь, применение мышьяксодержащих пестицидов. Отравление животных также возможно при использовании для кормовых целей зерна, протравленного мышьяковистыми (арсенат кальция) препаратами.

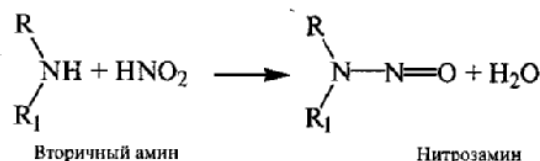
В молоке содержится 0,005...0,09 мг/кг As. Мышьяк могут содержать полифосфаты, используемые при производстве плавящихся сыров.

Радиоактивное загрязнение. Источниками радиоактивного загрязнения пищевых продуктов являются радиоизотопы, выделяемые в атмосферу при добыче, использовании, хранении радиоактивного топлива и испытании ядерного оружия. Молоко загрязняется наиболее опасными радионуклидами искусственного происхождения (^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{137}Cs , ^{131}I и др.) в основном биологическим путем по цепи: атмосфера → почва → растения → животные → молоко. Наибольшую опасность для животных и человека представляют радионуклиды с длительным периодом полураспада (28,6...30 лет) — стронций-90 и цезий-137, из которых первый откладывается в скелете, второй — в мышцах. Для детей также опасен короткоживущий йод-131, так как он аккумулируется щитовидной железой.

В большинстве стран проводится систематический контроль содержания радиоактивных веществ в молоке, молочных и других пищевых продуктах. В России установлены предельно допустимые концентрации в молоке ^{137}Cs и ^{90}Sr (см. табл. 2.11).

Для предотвращения попадания радиоактивных соединений в молоко и молочные продукты разработаны специальные меры защиты. В случае же загрязнения молока радиоизотопами его можно очистить с помощью синтетических ионообменных смол, полисахаридов морских водорослей (альгинатов), задерживающих 75...95% радиоактивного стронция и цезия. Из радиоактивно загрязненного молока рекомендуется вырабатывать сливочное и топленое масло (в масло переходит менее 1% общего количества радиоизотопов молока) или сыр и творог кислотным способом.

Нитраты, нитриты и нитрозамины. Нитраты (NO_3^-) и образующиеся при их восстановлении нитриты (NO_2^-) повсеместно распространены в природе. Они не обладают выраженной токсичностью, но при высокой дозе могут вызвать отравление животных и людей. Механизм токсического действия нитритов заключается в образовании метгемоглобина, неспособного связывать и переносить кислород, нарушении обмена веществ, снижении активности пищеварительных ферментов и т.д. Кроме того, нитраты и нитриты представляют опасность для человека, так как являются предшественниками синтеза в организме и пищевых продуктах канцерогенных N-нитрозаминов (НА):



В группу нитрозируемых предшественников НА входят вторичные и третичные алифатические амины (диметил-, диэтиламин, триэтиламин и др.), содержащиеся во многих пищевых продуктах (сыр, мясо, рыба и т.д.) и в лекарственных препаратах. В сырах также могут образоваться азотистые гетероциклы (пирролидин и пиперидин), которые могут дать соответствующие НА.

В молоке и молочных продуктах наиболее распространены нитрозодиметиламин (НДМА), нитрозодиэтиламин (НДЭА) и в меньшей степени — нитрозопирролидин и нитрозопиперидин.

Основными источниками поступления нитратов и нитритов в окружающую среду являются возрастающее применение азотистых удобрений, дефицит молибдена в почве, сжигание топлива, бытовых отходов, приводящее к загрязнению воздуха, почвы и водоемов и т.д.

Нитраты корма и образующиеся из них в рубце нитриты разрушаются в организме животного. При большом содержании их в некоторых кормах (силос, рыбная мука, гидролизные дрожжи и пр.) может наблюдаться более активный переход нитратов и нитритов в молоко. Это отрицательно сказывается на состоянии здоровья животных и качестве молока. Наблюдается снижение в молоке витаминов А, В₁, В₁₂, титруемой кислотности, способности к молочнокислому брожению и сычужной свертываемости. Кроме того, нитраты добавляют в молоко для подавления развития бактерий группы кишечных палочек и маслянокислых бактерий при производстве сыров.

Молоко обычно содержит незначительное количество нитратов (0,3...5,0 мг/кг) и следы нитритов (или 0,02...0,2 мг/кг). Кисломолочные продукты содержат 0,6...8,0 мг/кг нитратов, сыры — 1,5...10, сухое молоко — 8...35 мг/кг.

Снизить содержание нитратов и нитритов в молоке можно путем проведения гомогенизации, приводящей к повышению активности ксантиноксидазы, обладающей нитратредуктазной и нитритредуктазной активностью, а также добавления к нему аскорбиновой кислоты (В. П. Шидловская и др.).

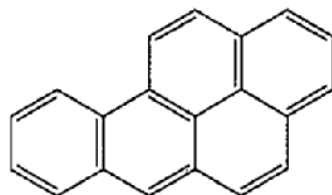
Доля молока и молочных продуктов в суточном поступлении нитратов с пищевым рационом незначительна и составляет около 5%. Однако молочные продукты (особенно продукты детского питания, сыры и сухое молоко) периодически контролируют на содержание нитратов и нитрозаминов (сумму НДМА и НДЭА).

ПДК нитратов и нитрозаминов в молоке и молочных продуктах пока не установлена, имеются лишь ограничения содержания суммы нитрозаминов в детских сухих молочных кашах.

Токсические метаболиты растений. Иногда молоко загрязняется различными растительными ядами, вызывающими отравления молодых животных и человека. В организм животных они попадают при поедании ядовитых растений (безвременник осенний, белена черная, полевой хвощ, лютик и пр.) или при скармливании им неумеренных количеств хлопчатникового жмыха.

ха, проросшего картофеля и др. Основными веществами, обуславливающими токсичность ядовитых растений и некоторых кормов, являются алкалоиды (колхицин в безвременнике осеннем и др.), гликозиды (соланидин, содержащийся в побегах, проросших и позеленевших клубнях картофеля), эфирно-горчичные масла (в полыни, полевой сурепке), пигменты (госсипол в хлопчатниковом жмыхе) и др.

Бенз(а)пирен. Бенз(а)пирен (БП) является наиболее изученным полициклическим ароматическим углеводородом, обладающим канцерогенной активностью.



3,4-Бенз(а)пирен

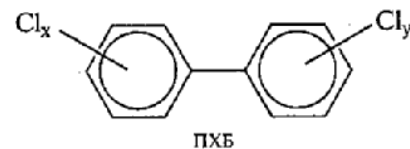
Источниками загрязнения почвы и растений бенз(а)пиреном можно считать дымовые выбросы отопительных систем, промышленных предприятий, транспорта, сажу от дизельного топлива, сточные воды предприятий и т.д.

В организм сельскохозяйственных животных БП переходит из растений и воды. Остаточные количества его в тканях животных незначительны, поэтому молоко не представляет опасности для человека. Содержание бенз(а)пирена в молоке составляет 0,01...0,02 мкг/кг.

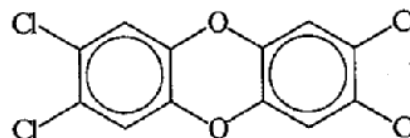
Однако БП может переходить в молочные продукты при нарушении правил копчения (выработка копченого сыра) и отсутствии надлежащего контроля его содержания в атмосферном воздухе, используемом в качестве теплоносителя при производстве сухого молока.

В настоящее время содержание бенз(а)пирена в молоке-сырье контролируется при производстве продуктов детского питания.

Полихлорированные бифенилы и диоксины. Полихлорированные бифенилы (ПХБ), содержащие до 10 атомов хлора, являются химическими предшественниками диоксинов — сильнейших токсических соединений, обладающих канцерогенными свойствами (А. П. Нечаев и др.).



ПХБ



2,3,7,8-тетрахлордibenzo-пара-диоксин (ТХДД)

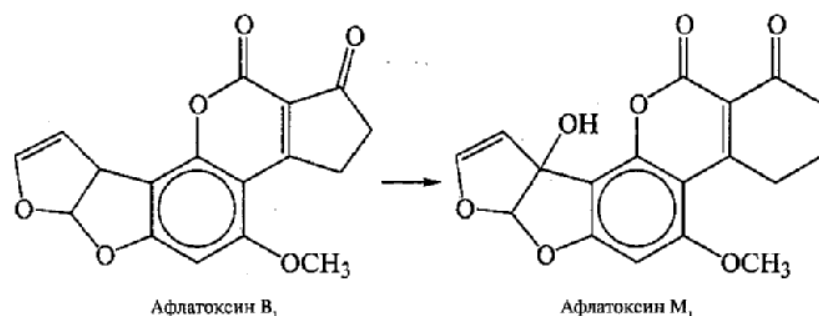
ПХБ и диоксины являются побочными продуктами производства пластмасс, бумаги, также присутствуют в выхлопных газах автотранспорта, образуются при горении мусора, синтетических покрытий и масла, содержатся в асфальте и т.д.

Загрязнения токсичными метаболитами микроорганизмов. Проблема загрязнения пищевых продуктов природными токсинами, вырабатываемыми плесневыми грибами и бактериями, приобрела большое значение в последние два десятилетия. Опасность отдаленных последствий имеют канцерогенные микотоксины, а некоторые бактериальные токсины могут представлять даже смертельную опасность для человека.

Микотоксины. Несомненную опасность представляет развитие в кормах и продуктах питания некоторых видов плесневых грибов (*Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* и др.). При поражении кормов (сена, соломы, силоса, рыбной муки, зерна и др.) микроскопическими грибами в них образуются и накапливаются так называемые микотоксины — афлатоксины, ократоксины, стеригматоцистин, патулин и другие токсины, многие из которых обладают хроническим воздействием. Скармливание заплесневелых кормов может привести к отравлению животных и выделению части микотоксинов в молоко.

Афлатоксины. К числу наиболее опасных микотоксинов относятся афлатоксины — канцерогенные вещества, синтезируемые плесенью *Asp. flavus* и *Asp. parasiticus*. Они выделены в кристаллическом виде, выяснена их структура. В настоящее время идентифицировано несколько различных афлатоксинов (B_1 , B_2 , G_1 , G_2 , M_1 , M_2 и др.), выяснен механизм их действия (они вызывают цирротические изменения и рак печени человека). Из них наибольшей токсичностью обладает

B_1 , который в организме млекопитающих переходит в менее опасный метаболит M_1 :



Ввиду высокой токсичности афлатоксинов, ФАО/ВОЗ рекомендована допустимая их концентрация в кормах для молочного скота, равная 20 мкг/кг. В молоке содержание афлатоксина M_1 составляет 0,02...0,25 мкг/кг, его ПДК равна 0,5 мкг/кг. Сухое молоко может содержать более 1 мкг/кг афлатоксина M_1 . При пастеризации и сушке молока количество афлатоксинов снижается незначительно и они не утрачивают своей токсичности.

Охратоксины. Охратоксины характеризуются высокой токсичностью, являются продуцентами плесеней родов *Aspergillus* и *Penicillium*. Чаще всего поражают кормовое зерно и комбикорма.

Стеригматоцистин. Является продуцентом плесневых грибов рода *Aspergillus*, имеет структурную формулу, сходную со структурой афлатоксина.

Стеригматоцистин обнаружен в почве, заплесневелых кормах, сыре; обладает средней токсичностью, но относится к активным канцерогенам.

Патулин. Обладает канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами. Продуцентами патулина являются грибы рода *Penicillium*, которые поражают фрукты и овощи.

Среди микотоксинов, продуцируемых плесневыми грибами рода *Fusarium* и представляющих опасность для человека, следует выделить *зеараленон* и *трихотеценовые микотоксины* (Т-2 токсин, дезоксиниваленол и др.).

Бактериальные токсины. Потенциальную опасность для человека могут представлять токсины бактериального происхождения — энтеротоксины, вырабатываемые коагулазоположительными

стафилококками и эндотоксины, продуцируемые грамотрицательными и грамположительными психротрофными бактериями.

Энтеротоксины, синтезируемые штаммами золотистого стафилококка (*Staph. aureus*), делятся на несколько типов (А, В, С, D, Е и др.). Они представляют собой термоустойчивые белки. Активность их снижается лишь при длительном (в течение 2...3 ч) кипячении или автоклавировании молока. Оптимальные условия для роста *Staph. aureus* и образования ими энтеротоксинов — температура 40°C, рН 6,5...7,3. Высокие концентрации NaCl (8...10% и более) не задерживают их рост и синтез токсинов. Энтеротоксины, оставшиеся в молоке после пастеризации или образующиеся при вторичном обсеменении, могут быть причиной пищевых токсикозов.

Термостабильные и термолабильные **эндотоксины**, вырабатываемые бактериями родов *Salmonella*, *Escherichia*, *Proteus*, а также *Cl. perfringens* и *Bac. cereus*, при употреблении молочных продуктов, содержащих живые клетки данных микроорганизмов, могут вызвать пищевые токсикоинфекции — острые кишечные отравления. Кроме того, некоторые условно патогенные штаммы этих бактерий могут вырабатывать термостабильные энтеротоксины и обуславливать хронические интоксикации (гастроэнтерит, почечную недостаточность и др.) (П. П. Степаненко).

Прочие загрязнения. К ним можно отнести моющие и дезинфицирующие средства, используемые для санитарной обработки оборудования, нежелательные вторичные продукты, образующиеся в молоке вследствие химических и термических процессов, а также некоторые вносимые пищевые добавки.

Моющие и дезинфицирующие вещества. Качество молока и молочных продуктов в значительной степени зависит от санитарного состояния вымени, технологического оборудования, инвентаря и тары. Для их санитарной обработки используют моющие и дезинфицирующие средства или универсальные моюще-дезинфицирующие препараты.

Остатки средств для санитарно-гигиенической обработки попадают в молоко при недостаточно тщательном ополаскивании водой сосков вымени, доильных установок и оборудования на фермах после применения синтетических моющих или моюще-дезинфицирующих веществ.

Соблюдение инструкций по мойке и дезинфекции оборудования и системы трубопроводов на заводах исключает попадание этих

средств в молоко. Однако при неполадках автоматических устройств при безразборной мойке возможно загрязнение молока этими веществами. Наличие моюще-дезинфицирующих средств в молоке приводит к изменению активности ферментов, подавлению развития молочнокислых бактерий, что вызывает нарушение процессов сквашивания при производстве кисломолочных продуктов и сыров. Чаще всего применяют гипохлориты, хлорамин, иодоформ, хлор и др. Наиболее опасны препараты, содержащие сульфенол, активный хлор, иод и четырехзамещенные соединения аммония.

Вторичные продукты и пищевые добавки. К нежелательным вторичным продуктам можно отнести накапливаемые в некоторых сырах ядовитые амины и диамины (гистамин, тирамин, кадаверин и путресцин), токсичные гидропероксиды, пероксиды, многочисленные альдегиды и кетоны, образующиеся из ненасыщенных жирных кислот при порче жиров, продукты сахароаминной реакции, а также продукты тепловой обработки молока (фурфурол, оксиметилфурфурол, бензотиазол, возможно, некоторые меланоидины, лизиноаланин и др.). Многие из перечисленных соединений обладают токсичностью, другие не расщепляются пищеварительными ферментами и, следовательно, не усваиваются организмом, третьи имеют неприятный вкус и придают продуктам посторонние привкусы.

Все специально добавленные в молочные продукты соединения, применяемые в качестве красителей, подсластителей, стабилизаторов, ароматизаторов, консервантов и других пищевых добавок могут быть использованы только после проверки их безопасности и как чужеродные вещества должны строго регламентироваться. В ряде случаев они вносятся в сырье и молочные продукты без должной токсикологической оценки.

Контрольные вопросы

1. В каком состоянии находится в молоке вода? Что такое свободная и связанная вода?
2. Какое значение имеет активность воды для развития микроорганизмов и прохождения химических и биохимических реакций в молоке и молочных продуктах?
3. Дайте современную номенклатуру белков молока.
4. Перечислите главные белки молока и их биологические функции.
5. Дайте характеристику казеина и его фракций.

6. Объясните причины разной чувствительности фракций казеина к ионам кальция.
7. Назовите основные сывороточные белки молока и перечислите их свойства.
8. Дайте классификацию липидов молока.
9. Перечислите состав жирных кислот молочного жира.
10. Каким образом образуются трансизомеры олеиновой кислоты у жвачных животных?
11. Какие числа мы относим к химическим и какие к физическим?
12. Расскажите о фосфолипидах молока.
13. Что вы знаете о строении и свойствах лактозы?
14. Назовите основные макро- и микроэлементы молока.
15. Перечислите окислительно-восстановительные ферменты молока.
16. Назовите гидролитические ферменты молока.
17. Что вам известно о витаминах молока?
18. Расскажите о гормонах молока.
19. Перечислите посторонние химические вещества, попадающие в молоко и молочные продукты.
20. Наличие каких посторонних веществ мы контролируем при приемке молока на заводах?

ГЛАВА 3. МОЛОКО КАК ПОЛИДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Молоко является сложной полидисперсной системой. Дисперсные фазы системы находятся в различном состоянии. Так, основные составные части молока — белок и жир — содержатся: первый — в виде коллоидных частиц (размером от 15 до 300 нм), второй — в виде грубодисперсных частиц различной величины (с диаметром жировых шариков от 0,5 до 10 мкм). Остальные составные части молока находятся в ионно-молекулярном состоянии (размером частиц около 1 нм и менее). Однако провести строгую границу между дисперсными фазами и дисперсионной средой молока нельзя, так как водные растворы одних веществ являются дисперсионной средой для других.

При синтезе молока между отдельными дисперсными фазами устанавливается тесная взаимосвязь, что приводит к образованию единой равновесной системы молока (рис. 3.1). Например, количество солей кальция и фосфора предопределяется содержанием казеина, количество хлора — содержанием лактозы, раствор солей может стабилизировать мицеллы казеина, казеин в свою очередь повышает растворимость коллоидного фосфата кальция, некоторые белковые вещества стабилизируют жировую эмульсию и т.д. Следовательно, любые изменения в содержании и состоянии составных частей молока под воздействием каких-либо факторов (температуры, pH и др.) могут привести к разрушению всей равновесной системы молока и потере устойчивости ее компонентов.

Инженер-технолог молочной промышленности должен иметь четкое представление о взаимосвязи между составными частями молока. В одних случаях (выработка продуктов детского питания, консервов) ему важно выбрать такие режимы обработки и переработки мо-

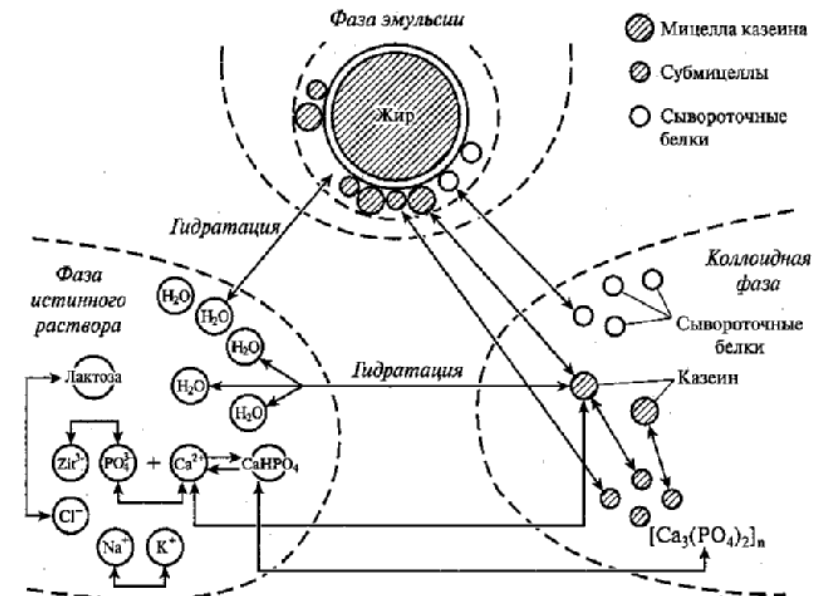


Рис. 3.1. Схематическое изображение равновесной системы молока (модификация по Балларину)

лока, которые бы не нарушили эту взаимосвязь и единство полидисперсной системы молока. При производстве других молочных продуктов (масло, сыр, творог, молочный сахар) необходимо, наоборот, осуществить наиболее полное выделение одного или нескольких компонентов из полидисперсной системы молока.

КОЛЛОИДНАЯ СИСТЕМА МОЛОКА

В коллоидно-дисперсном состоянии в молоке находятся казеин, сывороточные белки и большая часть фосфатов кальция. Растворы белков, или растворы высокомолекулярных соединений, относят к истинным растворам. Следовательно, растворы белков, как и растворы низкомолекулярных веществ, считают однофазными гомогенными системами. Однако, по данным П. А. Ребиндера с сотрудниками, свертывание макромолекул глобулярных белков в водном растворе в компактные глобулы (и тем более образование ассоциатов макромо-

лекул) можно считать частным случаем перехода гомогенного истинного раствора в двухфазный коллоидный раствор. Частицы белков молока поэтому можно рассматривать как коллоидные частицы, а их устойчивые обратимые водные растворы — как гидрофильные коллоидные растворы.

Гидрофильные коллоидные системы обладают агрегативной и термодинамической устойчивостью, их дисперсная фаза связывает значительное количество воды и образует вокруг частиц довольно плотные водные (гидратные) оболочки. Стабильность системы зависит от величины заряда на поверхности частиц и прочности гидратных оболочек. Гидрофильные коллоидные растворы коагулируют при добавлении большого количества электролита.

Характеристика дисперсной фазы. Размеры коллоидных частиц молока составляют (в нм): β -лактоглобулина — 25...50, α -лактальбумина — 15...20, мицелл казеина — 50...300, фосфата кальция — 20...120. Частицы сывороточных белков молока представлены отдельными макромолекулами, а также их димерами. Макромолекулы белков свернуты в компактные глобулы, имеющие отрицательный заряд и очень прочные гидратные оболочки. Они обладают большой устойчивостью в молоке, не коагулируют при достижении изоэлектрической точки, хотя при понижении pH образуют ассоциаты из нескольких мономеров.

Выделить белки можно путем уменьшения их растворимости — введением в молочную сыворотку большого количества электролита, то есть высаливанием. Высаливание сульфатом аммония и магния лежит в основе фракционирования сывороточных белков молока. При нагревании молока до высоких температур сывороточные белки денатурируют, затем агрегируют и коагулируют (часть денатурированных белков образует комплексы с мицеллами казеина). Известно, что сывороточные белки имеют высокую биологическую ценность, но содержатся в небольшом количестве и оказывают влияние лишь на технологические свойства молока — термоустойчивость и сычужную свертываемость. С практической точки зрения нас больше интересуют свойства казеина и коллоидного фосфата кальция.

Казеин в молоке содержится в незначительном количестве в виде мономеров (так называемый растворимый казеин) и основная часть — в форме полимеров (субмицеллярный и мицеллярный казеин). Мицеллы казеина обладают свойствами гидрофильного золя, который при определенных условиях может обратимо перейти в гель.

Коллоидный фосфат кальция малорастворим в воде, и в молоке образует типичную неустойчивую коллоидную систему с гидрофобной дисперсной фазой. Его растворимость повышается под влиянием казеина (*явление коллоидной защиты*), вместе с которым он входит в состав мицелл.

Таким образом, мицеллы казеина представляют собой коллоидную фазу смешанного состава, обладающую свойствами гидрофильного и гидрофобного золя. Нахождение казеина и фосфата кальция в молоке в виде мицелл сложного состава имеет большое значение для новорожденного. Так, под действием химозина в его желудке мицеллярный белок легко образует сгусток, который подвергается дальнейшему воздействию пепсина и других протеолитических ферментов. Кроме того, в составе мицелл казеина транспортируются очень важные для молодого организма соли кальция, фосфора и магния.

Состав и свойства мицелл казеина. С помощью электронной микроскопии, ультрацентрифугирования и светорассеяния установлено, что сферические мицеллы казеина имеют молекулярную массу 10^7 ... 10^9 , их диаметр колеблется от 50 до 300 нм. По данным Фокса (Fox), средний диаметр мицелл составляет немного выше 100 нм и средняя молекулярная масса равна 10^8 .

Мицеллы имеют рыхлую структуру, так как наряду с казеином и неорганическими компонентами содержат большое количество воды — 0,7...4 г H_2O на 1 г белка. Сравнительно малая часть этой воды (0,5 г на 1 г белка) связана с белком и относится к так называемой связанной воде. Остальное количество воды иммобилизуется (поглощается) внутренней частью мицелл.

Ниже приведены усредненные физические параметры казеиновых мицелл.

Диаметр, нм	130...160
Площадь поверхности, cm^2	$8 \cdot 10^{-10}$
Объем, cm^3	$2,1 \cdot 10^{-15}$
Плотность (гидратированной мицеллы), kg/m^3	1063,2
Масса, г	$2,2 \cdot 10^{-15}$
Массовая доля воды, %	63
Степень гидратации, г H_2O на 1 г белка	3,7
Молекулярная масса мицеллы	
гидратированной	$1,3 \cdot 10^9$

дегидратированной	$5 \cdot 10^8$
Число пептидных цепей (молекулярной массой 30 000) в мицелле	10^4
Число мицелл в 1 см ³ молока	$10^{14} \dots 10^{15}$

Главными белковыми компонентами казеиновых мицелл являются α_1 -, α_2 -, β - и κ -казеины (табл. 3.1), основными компонентами их минеральной части — кальций, фосфор и цитрат (табл. 3.2). В небольших количествах мицеллы также содержат магний, калий и натрий.

Таблица 3.1. Фракционный состав мицеллярного казеина, %

Фракция казеина	По данным Шмидта и др.	По данным Фокса
α_1 -Казеин	33...35,6	40
α_2 -Казеин	9,9...11	10
β -Казеин	33...33,6	38
κ -Казеин	11...11,9	12

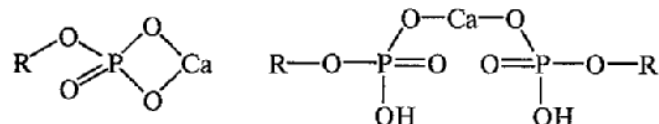
Таблица 3.2. Минеральный состав казеиновой мицеллы, %

Компонент	По данным Шмидта и др.	По данным П.Ф. Дьяченко, Н.Ю. Алексеевой
Кальций	2,9	2,65...2,75
Фосфор	2,9...4,3*	1,6...1,8
Магний	0,1...0,2	0,2...0,24
Натрий	0,1	0,06...0,07
Калий	0,3	0,17...0,21
Цитраты	0,4...0,5	0,4...0,52

* Неорганические фосфаты.

Кальций в казеиновых мицеллах содержится в двух формах: органический кальций, присоединенный к фосфатным и карбоксильным группам казеина, и неорганический кальций, входящий в состав коллоидного фосфата и цитрата кальция. По аналогии фосфор коллоидного фосфата кальция считают неорганическим фосфором в отличие от органического фосфора, входящего в состав казеина.

Присоединение органического кальция к серинфосфатным группам казеина (R) может осуществляться двумя способами:



Во втором случае кальций выполняет структурообразующую роль, так как соединяет две молекулы казеина. Следовательно, он может участвовать в построении субмицелл и мицелл казеина.

Как известно, комплекс органического кальция с казеином называют казеинатом кальция (КК), а комплекс казеината кальция с коллоидным фосфатом кальция (КФК), представленный в виде казеиновых мицелл, — казеинаткальцийфосфатным комплексом (ККФК). По данным МГУПБ, содержание кальция в КК составляет 1,32...1,44%, отношение кальция к азоту казеина — 0,085...0,094, молярное отношение кальция к фосфору в КФК равно 1,33...1,55.

Точный состав коллоидного фосфата кальция, входящего в ККФК, и характер его связи с казеином до сих пор не выяснены. Он может быть представлен гидрофосфатом кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или аморфным фосфатом кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, превращение которого в кристаллический гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ предотвращают магний и казеин. Это также может быть комплекс фосфата кальция и цитрата кальция типа апатита и другие соли. Исследователи считают, что аморфный фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ представляет собой сферические частицы размером 20...120 нм, состоящие из гранул диаметром 0,95...2,5 нм.

Как мы уже отметили, характер связи между казеином и коллоидным фосфатом кальция до сих пор окончательно не установлен. Большинство ученых предполагают наличие химической связи между казеином и фосфатом кальция, допуская участие в этой связи как фосфосериновых, так и карбоксильных групп. Некоторые исследователи считают, что фосфат кальция может быть адсорбирован казеином кальция.

Структура мицелл казеина. Мицеллы представляют собой почти сферические, рыхлые, сильно гидратированные частицы со средним диаметром около 100 нм и молекулярной массой равной 10^8 . Соотношение между α_1 -, α_2 -, β - и κ -казеинами в мицелле составляет 3 : 1 : 3 : 1; 3 : 0,8 : 3 : 1 и др.

Как мы уже отмечали в гл. 2, фракции казеина являются сильно взаимодействующими, склонными к ассоциированию (агрегированию) белками. В водных растворах при наличии кальция мономеры фракций образуют ассоциаты различных форм и размеров. При этом они взаимодействуют не только между собой, но и друг с другом. Ассоциация казеинов зависит от температуры, pH и ионной силы молока. По-видимому, между фракциями казеина могут возникать связи различных типов: гидрофобные взаимодействия, ионные, водородные и дисульфидные связи. Однако для соединений дифильного характера среди всех возможных связей основными являются гидро-

фобные взаимодействия (П. А. Ребиндер, О. Б. Птицин, В. Н. Измайлова и др.).

В настоящее время известно несколько моделей казеиновых мицелл (Waugh et al., Payens, Morr, Rose, Slattery, Schmidt, Ono, Walstra, П. Ф. Дьяченко и др.), однако ни одна из них не может считаться полностью доказанной.

Все модели мицелл можно условно разделить на две группы: модели типа ядро—оболочка, которые предполагают, что гидрофобное ядро компактных мицелл состоит из α_s - и β -казеинов, а роль защитной гидрофильной оболочки выполняет к-казеин и модели субмицеллярного строения рыхлых мицелл, предусматривающие их построение из сферических субъединиц. Модели второго типа получили большее число сторонников.

Первой моделью субмицеллярного строения мицелл является модель, разработанная Мором (Moog); модель Шмидта (Schmidt) и другие модели этого типа можно рассматривать как ее модификации (см. рис. 3.2).

Авторы данных моделей предполагают, что казеиновые мицеллы состоят из плотно упакованных сферических субмицелл, построенных по типу ядро—оболочка. Субмицеллы состоят из 25...30 мономеров четырех фракций казеина, их молекулярная масса равна $(2,5...6) \cdot 10^5$, диаметр — 10...20 нм.

По мнению одних исследователей, вначале образуются первичные комплексы из α_s - и β -казеинов, затем к ним присоединяется к-казеин; другие считают, что происходит образование комплексов как из α_s - и β -казеинов, так и из α_s - и к-казеинов; по мнению третьих, сначала формируются α_s -к-комплексы, а β -казеин является их вторичным компонентом. Вместе с тем установлено, что при формировании субмицеллы любым способом гидрофобные участки фракций казеина сосредоточиваются в ее центре, а на поверхности располагаются гидрофильные участки к-казеина и фосфатные группы α_s -, α_s - и β -казеинов.

Процесс агрегации малых сферических субмицелл казеина, объединяющихся в большие устойчивые мицеллы, вызывает много споров. Что заставляет субмицеллы (одинаковые по размеру) самопроизвольно объединяться в более крупные мицеллы, причем разного размера? Согласно современным представлениям коллоидной химии о мицеллообразовании можно предполагать, что формирование казеиновых мицелл идет по схеме, аналогичной схеме образования суб-



Рис. 3.2. Модель мицеллы казеина:

а — по Морю; б — по Шмидту

мицелл из мономеров казеина. Другими словами, термодинамической движущей силой мицеллообразования казеина в молоке являются гидрофобные взаимодействия между субмицеллами (Слаттери). Однако гидрофобные взаимодействия определяются наличием на поверхности контактирующих субмицелл гидрофобных областей, или «липких» пятен, которые заставляют их «слипаться», чтобы уменьшить общую площадь контакта с водой.

Другими исследователями была выдвинута также концепция об агрегации субмицелл с помощью перекрестных связей коллоидного фосфата кальция (КФК). Вместе с тем состав КФК и характер его связи с казеином до сих пор не выяснены, также не совсем ясна и его агрегирующая роль.

Наиболее полные данные о роли КФК как связующего, цементирующего казеин материала мы находим у Шмидта. Его гипотезу поддерживают и другие исследователи (Роуз, Кнооп, Мор и др.).

Фокс и другие авторы допускают возможность агрегации субмицелл как с помощью коллоидного фосфата кальция, так и за счет гидрофобных взаимодействий.

Авторы всех перечисленных моделей предполагают, что размер казеиновых мицелл контролируется содержанием на их поверхности к-казеина и, по-видимому, количеством в среде коллоидного фосфата кальция.

Немного другого типа модель казеиновой мицеллы, так называемую модель «с волосатым покровом», предлагает Уолстра (Walstra) (рис. 3.3).

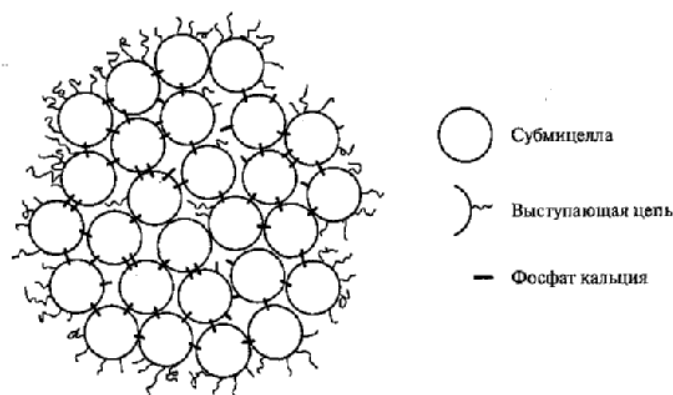


Рис. 3.3. Модель казеиновой мицеллы по Уолстра

Автор считает, что на поверхности мицеллы имеется слой достаточно длинных волосков (длиной около 10 нм), представляющих собой гидрофильные участки полипептидных цепей κ -казеина, содержащие гликомакропептиды и, возможно, гидрофильные N-концевые участки β -казеина. Гидрофильные волоски выступают из частиц в дисперсионную среду и препятствуют тесному сближению мицелл. Волоски не видны в электронном микроскопе и, по-видимому, разрушаются при центрифугировании и действии сычужного фермента.

Факторы устойчивости мицелл казеина. В свежем молоке мицеллы казеина обладают относительной устойчивостью — не коагулируют при механической обработке (очистке, сепарировании, гомогенизации и др.) и нагревании молока до высоких температур. Снижение их устойчивости и коагуляция наблюдаются лишь при понижении pH молока, повышении концентрации ионов кальция, внесении сычужного фермента и т.д. Факторы устойчивости и коагуляции мицелл казеина представляют большой практический интерес. В литературе их обычно рассматривают с позиций теории ДЛФО (теории, развитой Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау, Е. Фервеем и Дж. Овербеком). Согласно теории ДЛФО устойчивость и коагуляция коллоидных растворов зависят от соотношения молекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания между коллоидными частицами.

В растворе все коллоидные частицы имеют одинаковый заряд. Заряд частиц обуславливает возникающий на границе раздела фаз двойной электрический слой. Адсорбционная (плотная) часть его состоит из потенциалопределяющих ионов частицы и противоионов, диффузная часть — из противоионов. Скорость перемещения частиц в электрическом поле определяется электрокинетическим потенциалом ξ (дзета-потенциалом), который пропорционален заряду частицы и имеет его знак. Под действием электрического поля частицы перемещаются к электроду с противоположным знаком.

В целом коллоидные частицы (мицеллы) электронейтральны, поэтому электростатическое отталкивание между ними возникает только при достаточном сближении, когда происходит перекрывание их ионных атмосфер. Потенциальная энергия электростатического отталкивания тем больше, чем меньше расстояние между частицами и чем больше толщина двойного электрического слоя.

Кроме сил электростатического отталкивания между коллоидными частицами действуют силы молекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса—Лондона.

Потенциальная энергия взаимодействия между коллоидными частицами V складывается из энергии электростатического отталкивания V_o и энергии молекулярного притяжения V_m между ними:

$$V = V_o + V_m.$$

Она может иметь отрицательное и положительное значение в зависимости от превалирования сил притяжения или сил отталкивания (энергию притяжения обозначают со знаком минус, а отталкивания — со знаком плюс).

Потенциальные кривые, характеризующие зависимость энергии взаимодействия двух сближающихся частиц от расстояния H между ними, изображены на рис. 3.4. При больших расстояниях между частицами результирующая потенциальная кривая лежит над абсциссой, образуя энергетический барьер (V_{\max}). Это означает, что на данном расстоянии преобладают силы электростатического отталкивания. На более близких расстояниях начинают преобладать силы молекулярного притяжения (потенциальная кривая лежит под абсциссой).

При больших значениях энергетического барьера коллоидная система устойчива, то есть частицы не в состоянии его преодолеть и не могут образовывать агрегаты. Если значение энергетического барье-

ра меньше (или одного порядка) средней кинетической энергии некоторых движущихся частиц, то частицы смогут его преодолеть. Это соответствует стадии медленной коагуляции, когда слипание отдельных частиц происходит лишь в результате особо удачных сближений. При медленной коагуляции образование небольших агрегатов частиц не сопровождается видимыми изменениями коллоидного раствора, то есть происходит скрытая коагуляция. Если величина энергетического барьера значительно уменьшится, например, при введении в раствор электролита, то наступит быстрая коагуляция, при которой все сближения частиц кончатся слипанием. Введение электролита приводит к перестройке двойного электрического слоя — противоионы вытесняются из диффузной его части в адсорбционную. При этом уменьшается толщина двойного электрического слоя и величина дзета-потенциала частиц. Когда все противоионы вытеснятся в адсорбционный слой, наступает изоэлектрическое состояние. Обычно начало коагуляции наблюдается не в изоэлектрической точке, в которой дзета-потенциал равен нулю, а при достижении некоторого его критического значения.

Следовательно, коагуляция золя при добавлении электролита происходит в результате полного исчезновения или уменьшения электрического заряда на поверхности частиц.

Коагуляция гидрофильного золя под действием электролита в отличие от коагуляции гидрофобного золя не подчиняется известному правилу Шульце-Гарди. Как показали исследования (Пайенс и др.), для коагуляции казеина при введении в молоко электролитов требуются их значительные количества.

Электрический заряд и дзета-потенциал нативных мицелл казеина относительно малы. Так, по данным Грина с соавторами (Green), дзета-потенциал мицелл

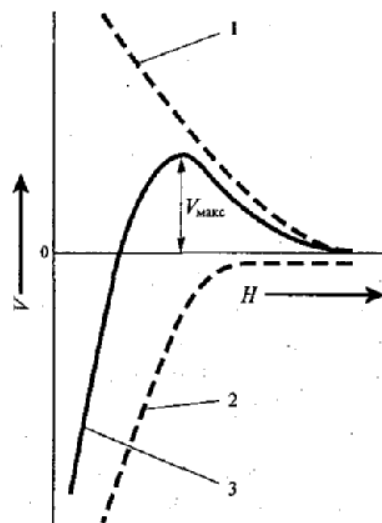


Рис. 3.4. Потенциальные кривые взаимодействия двух коллоидных частиц:

1 — энергия электростатического отталкивания; 2 — энергия молекулярного притяжения; 3 — результирующая энергия взаимодействия

при ионной силе молока 0,086 при 26°C равен 19,1 мВ. Однако его достаточно, чтобы преодолеть силы молекулярного притяжения между частицами казеина при их сближении.

Таким образом, в свежем молоке силы электростатического отталкивания между мицеллами казеина превалируют над силами молекулярного притяжения и коллоидная система молока находится в устойчивом состоянии. Следовательно, для того чтобы вызвать агрегирование и коагуляцию мицелл казеина, необходимо снизить их отрицательный заряд, то есть перевести мицеллы в изоэлектрическое или близкое к нему состояние, а также разрушить их гидратные оболочки и снизить силы неэлектростатического (энтропийного) отталкивания волосяного покрова мицелл согласно теории Уолстра. В практике коагуляцию казеина осуществляют, снижая pH молока (*кислотная коагуляция*), внося хлорид кальция при нагревании (*термокальциевая коагуляция*) или сычужный фермент (*сычужная коагуляция*). Механизм всех видов коагуляции казеина и свойства образующихся в молоке структурированных систем будут рассматриваться дальше.

ЭМУЛЬСИЯ МОЛОЧНОГО ЖИРА В ВОДЕ

Молоко является типичной природной эмульсией (дисперсией) жира в воде — жировая фаза находится в плазме молока в виде мелких капель (шариков жира) более или менее правильной формы, окруженных защитной липопротеидной оболочкой. Нахождение жира в молоке в мелкодиспергированном виде очень важно для процесса его усвоения новорожденными, а также для технологической обработки молока.

Как известно, эмульсии по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды делят на прямые (масло в воде) и обратные (вода в масле). В зависимости от концентрации дисперсной фазы в системе различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

Разбавленные эмульсии по своим свойствам сходны с лиофобными коллоидными растворами. Их устойчивость обусловлена наличием электрического заряда на поверхности частиц (капелек). При потере устойчивости системы капельки самопроизвольно образуют агрегаты с последующим их слипанием (коалесценцией) друг с другом.

Агрегативную устойчивость разбавленных эмульсий обычно повышают специфические стабилизаторы — эмульгаторы. Роль

эмульгатора могут выполнять ПАВ — фосфолипиды (лецитин и др.), эфиры многоатомных спиртов и различных жирных кислот, глобулярные белки и пр. При адсорбировании на поверхности капельки ПАВ ориентируются своими углеводородными цепями в сторону жира, а полярными (гидрофильными) группами — в водную фазу (см. рис. 2.4 на с. 68). С термодинамической точки зрения эмульгатор, адсорбируясь на межфазовой границе, понижает поверхностное натяжение на ней. В свете современных представлений стабилизирующее действие эмульгаторов объясняется созданием на границе раздела фаз структурно-механического и электрического барьеров, а также гидратной оболочки.

Размер и количество шариков жира в молоке непостоянны и зависят от породы животных, стадии лактации, кормовых рационов и других факторов. В 1 см³ молока содержится $1,5 \cdot 10^{10}$ шариков жира, их средний диаметр равен 2,5...4,6 мкм (с колебаниями от 0,5 до 10 мкм). Размеры шариков жира имеют практическое значение, так как определяют степень перехода жира в продукт при производстве сливок, масла, сыра, творога и т.д.

Физическая стабильность шариков жира в молоке и молочных продуктах, их поведение при отстое сливок и технологической обработке (гомогенизации, пастеризации и т.д.) в основном зависят от состава и свойств их оболочек.

Состав и структура оболочек жировых шариков. Многочисленные аналитические исследования показали, что оболочка шариков жира состоит из липидов и белков. Эти компоненты, ориентированные определенным образом на поверхности шариков, стабилизируют жировую эмульсию молока. Хотя состав и физико-химические свойства оболочечного материала изучены достаточно подробно, организация его компонентов в оболочке точно еще не определена. Существует несколько моделей структурной организации оболочек (Кинг, Мортон, Своуп и Бруннер, Мульдер, Мак Ферсон и Китчен и др.). В последние годы все чаще проводится аналогия между составом и структурой оболочек жировых шариков (ОЖШ) и биологических мембран (плазматической, эндоплазматического ретикулаума и др.).

Так, оболочка жировых шариков имеет толщину около 10 нм и подобно плазматической мембране представляет собой сложный комплекс структурных белков, ферментов, фосфолипидов (фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина, сфингомиелина, фосфатидилсери-

на и фосфатидилинозита), цереброзидов, холестерина и других липидных компонентов (каротина, витаминов А, D, Е и др.)

Изучение состава и свойств структурных белков, проведенное в 1983 г. Мак Ферсоном и Китченом, показало наличие в ОЖШ до 40 белковых компонентов, главным образом плохо растворимых гликопротеидов, содержащих от 15 до 50% углеводов (галактозу, N-ацетилгалактозамин, N-ацетилглюкозамин и сиаловую кислоту) и имеющих молекулярную массу от 15 000 до 240 000.

Гликопротеиды, относящиеся к внутренним белкам, как правило, пронизывают ОЖШ — один их конец взаимодействует со слоем высокоплавких триглицеридов глобулы, к другому прикреплены углеводы, выступающие из мембраны и ориентированные к водной фазе (см. компоненты 2 и 3 на рис. 3.5).

Важным белковым компонентом оболочки является нерастворимый (гидрофобный) структурный белок с молекулярной массой 63 000, встроенный во внутренний слой оболочки и названный бутирофилином (butyrophilin).

По мнению ученых, большая часть структурных белков ОЖШ происходит из апикальной части плазматической мембраны секреторных клеток, окружающей жировые шарики во время их выхода в просвет альвеол (после некоторой ее структурной реорганизации при контакте с гидрофобной жировой глобулой). Другие авторы полагают, что белковый материал ОЖШ может строиться частично из плазматической мембраны и частично — из мембраны вакуолей аппарата Гольджи, а также могут использоваться белки цитоплазмы секреторных клеток.

К периферическим растворимым белкам ОЖШ относится более 10 ферментов — ксантиноксидаза, щелочная и кислая фосфатазы, фосфодиэстераза, сульфгидрилоксидаза, 5'-нуклеотидаза, γ-глутаминтрансфераза, плазмин и др. Большая часть их идентична ферментам клеточных мембран.

В оболочке шариков жира помимо липидов и белков обнаружены минеральные элементы: Cu, Fe, Mo, Zn, Ca, Mg, Se, Na и K. Например, выяснено, что с оболочкой связано 5...25% нативной меди молока и 28...59% нативного железа.

По данным электронно-микроскопических исследований, ОЖШ состоит из двух слоев различного состава — внутреннего тонкого, плотно прилегающего к жировой глобуле (показанного на рис. 3.5), и внешнего рыхлого (диффузного), легко десорбируемого при технологической обработке молока.

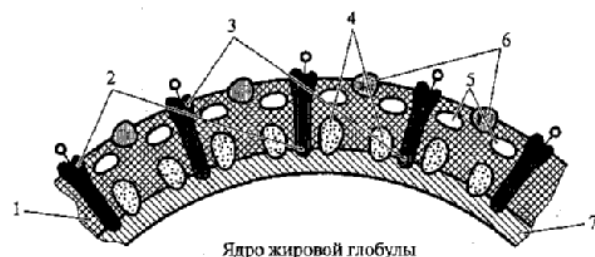


Рис. 3.5. Модель оболочки жирового шарика по Мак Ферсону и Китчену:

1 — фосфолипиды; 2, 3 — гликопротеиды; 4 — интегральный гидрофобный белок; 5 — хсантинооксидаза; 6 — 5'-нуклеотидаза; 7 — слой высокоплавких триглицеридов

Пока остается нерешенным вопрос, какие силы ответственны за поддержание структуры внутреннего слоя оболочки шариков жира. Предполагают, что между структурными компонентами оболочки существуют гидрофобные и электростатические взаимодействия, а ковалентные связи особой роли не играют.

Дополнительное стабилизирующее действие на структуру оболочки могут оказывать двухвалентные катионы (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}), образующие «мостики» между отрицательно заряженными группами ее белковых или липидных компонентов.

Некоторые исследователи полагают, что образующиеся в секреторных клетках жировые глобулы могут стабилизировать молекулы хсантинооксидазы, формирующие структурную решетку, которая покрывает поверхность жирового шарика.

Состав и структура ОЖШ после охлаждения, хранения и обработки молока отличаются от состава и структуры нативных оболочек. Так, в процессе охлаждения и хранения сырого молока на мембране адсорбируются иммуноглобулины и липаза (в отличие от плазменной липазы ее называют мембранной), при механической и тепловой обработке — также казеин и денатурированный β -лактоглобулин. Коренным образом изменяется состав оболочек в процессе гомогенизации молока.

Факторы устойчивости жировой эмульсии молока. Эмульсия шариков жира в молоке достаточно устойчива. Охлаждение молока, механическое воздействие насосов, мешалок, нагревание до относительно высоких температур незначительно изменяют состав, физико-хи-

мические свойства ОЖШ, не нарушая при этом стабильности жировой дисперсии.

При технологической обработке молока в первую очередь изменяется внешний слой оболочки. Известно, что в свежесвыдоенном молоке нативные оболочки имеют неровную, шероховатую поверхность и довольно большую толщину внешнего слоя. После перемешивания, встряхивания и хранения молока оболочки шариков жира становятся более гладкими и тонкими. Эти изменения обусловлены десорбцией (высвобождением) части фосфолипидов, белков и ферментов из оболочек в плазму. Одновременно с десорбцией структурных компонентов ОЖШ происходит сорбция белков (иммуноглобулинов, казеиновых мицелл, липазы и др.) и других компонентов плазмы молока на поверхности оболочки шариков жира. Процессы десорбции—сорбции при перемешивании, охлаждении могут вызвать некоторые изменения состава и поверхностных свойств оболочек, что приводит к снижению их прочности и частичному разрыву.

Нагревание молока при сравнительно невысоких температурах не вызывает значительных изменений состава и свойств ОЖШ. Исключение составляет потеря способности поверхности жировых шариков к склеиванию вследствие денатурации адсорбированных иммуноглобулинов. Однако более высокие температуры при длительном воздействии на молоко могут вызвать значительную перестройку белковых компонентов, изменить структурную организацию ОЖШ в целом и даже привести к разрыву оболочек с выделением свободного жира.

Гомогенизация молока и сливок вызывает наиболее серьезные изменения состава и структуры оболочечных белков и самой оболочки. При возрастании общей поверхности жировых шариков нативный материал оболочек замещается казеиновыми мицеллами и денатурированными сывороточными белками плазмы с построением новых ОЖШ.

В процессе гомогенизации жировые шарики покидают преимущественно периферические белковые компоненты ОЖШ, но белки, прочно встроенные в матрикс мембран, например, бутирофиллин, могут оставаться. В плазму молока переходит 40...50% кислой фосфатазы и 5'-нуклеотидазы, а значительная часть щелочной фосфатазы и хсантинооксидазы может оставаться на поверхности жировых шариков.

Во время гомогенизации также меняются физические и технологические свойства молока — способность к кислотной и сычужной коагуляции и термоустойчивость.

Оболочки ЖШ могут быть разрушены полностью лишь в результате специального механического воздействия, применяемого, например, при получении сливочного масла (а также при действии химических веществ — концентрированных кислот и щелочей). После процесса маслообразования материал оболочек можно выделить, применяя метод ультрафильтрации.

Стабильность жировой эмульсии молока можно объяснить следующими факторами. Первым важным фактором устойчивости разбавленных эмульсий, стабилизированных эмульгатором, является, как известно, возникновение на поверхности оболочки жира электрического заряда.

Оболочки шариков жира содержат на поверхности полярные группы — фосфатные группы фосфатидилхолина и других фосфолипидов, карбоксильные группы, аминогруппы, COOH -группы сиаловой кислоты белковых и углеводных компонентов. На поверхности ОЖШ создается суммарный отрицательный заряд (их изоэлектрическое состояние, по данным А. П. Белоусова, наступает при рН молока около 4,3). К отрицательно заряженным группам присоединяются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. В результате образуется двойной электрический слой, аналогичный слою, который возникает на поверхности частиц типичных гидрофобных коллоидов. Таким образом, на границе раздела фаз между шариками жира возникает дзета-потенциал (около 14 мВ) и действуют электростатические силы отталкивания, превышающие силы притяжения (энергетический барьер). Дополнительное стабилизирующее действие оказывает гидратная оболочка, образующаяся вокруг полярных групп компонентов ОЖШ. Среди всех структурных компонентов оболочки шариков жира особенно важны для стабилизации жировой эмульсии молока гликопротеиды и фосфолипиды. Так, после обработки оболочек протеазами, разрушающими гликопротеиды, стабильность эмульсии снижается, а после удаления полярных групп фосфолипидов с помощью фосфолипазы С она резко падает и наступает коалесценция шариков жира.

Вторым фактором устойчивости эмульсий является создание на границе раздела фаз структурно-механического барьера. Исследование структурно-механических свойств оболочек шариков жира показало, что они обладают повышенной структурной вязкостью, механической прочностью и упругостью, а следовательно, могут служить структурно-механическим барьером, препятствующим слиянию шариков.

Таким образом, стабильность жировой эмульсии молока обуславливается термодинамическим (наличие двойного электрического слоя и гидратной оболочки) и структурно-механическим факторами. Структурно-механический фактор является наиболее сильным фактором стабилизации концентрированных эмульсий, к которым принадлежат, например, высокожирные сливки.

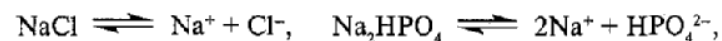
Следовательно, для обеспечения устойчивости жировой эмульсии молока и сливок в процессе выработки молочных продуктов, необходимо стремиться сохранить неповрежденными оболочки шариков жира и не снижать степень их гидратации. Для этой цели требуется сокращать до минимума механические воздействия на жировую фазу молока при транспортировке, хранении и обработке, избегать его вспенивания, правильно проводить тепловую обработку (длительная выдержка при высоких температурах может вызвать значительную денатурацию структурных белков оболочки и нарушение ее целостности), а также широко применять дополнительное диспергирование жира путем гомогенизации.

Если при выработке большинства молочных продуктов перед инженером-технологом стоит задача предотвратить агрегирование и коалесценцию шариков жира, то при получении масла перед ним стоит обратная задача — разрушить (деэмульгировать) стабильную жировую эмульсию и выделить из нее дисперсную фазу.

МОЛОЧНАЯ СЫВОРОТКА КАК ИСТИННЫЙ РАСТВОР

После отделения жира и осаждения белков в молочной сыворотке остаются составные части молока, содержащиеся в виде истинного, или ионно-молекулярного раствора — соли кальция, магния, натрия, калия, молочный сахар, а также водорастворимые витамины, небелковые азотистые соединения, органические кислоты, альдегиды и другие ароматические вещества. Размеры молекул и ионов солей составляют менее 1 нм, молекул лактозы — 1...1,5 нм.

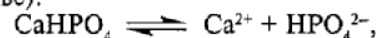
Все соли натрия и калия (хлориды, гидро-, дигидрофосфаты и цитраты) диссоциированы практически нацело и содержатся в молоке в ионном состоянии, например, соли натрия:





Хлориды натрия и калия обуславливают осмотическое давление и электропроводность молока, фосфаты этих катионов входят в состав его буферной емкости.

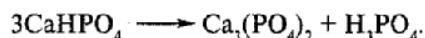
В ионно-молекулярном состоянии в сыворотке (молоке) содержится часть фосфатов, цитратов и хлоридов кальция (и магния) (Я. С. Зайковский, А. Тёпел). Так, фосфорнокислый кальций представлен главным образом в форме гидрофосфата и небольшая часть — в виде дигидрофосфата (фосфат кальция содержится в незначительном количестве):



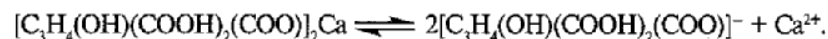
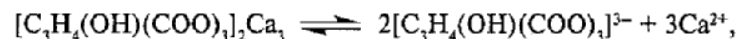
При снижении температуры молока до 4°C, часть гидрофосфата переходит в дигидрофосфат кальция:



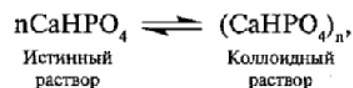
Во время пастеризации молока часть гидрофосфата CaHPO_4 (и дигидрофосфата) переходит в практически нерастворимый фосфат:



Лимоннокислый Са представлен цитратом и дигидроцитратом:



Фосфаты кальция обладают малой растворимостью и незначительной степенью диссоциации, лишь небольшая часть их содержится в виде истинного раствора, а большая часть — в виде коллоидного раствора. Между ними устанавливается равновесие. Например,



Сдвиг равновесия в ту или другую сторону зависит от pH молока, температуры и других факторов. Соотношение этих форм фосфатов кальция играет важную роль в стабилизации белковых частиц молока. Так, фосфаты кальция в форме истинного раствора являются источниками образования ионов кальция, от количества (активности) которых зависят размер и устойчивость мицелл казеина при тепловой обработке, а также скорость сычужной коагуляции. Вместе с тем увеличение количества коллоидного фосфата кальция выше критического уровня в результате осуществления длительной высокотемпературной пастеризации или стерилизации может вызвать снижение термоустойчивости казеиновых мицелл (молока).

Как известно, по концентрации отдельных ионов в молоке нельзя судить об их активности, что объясняется действием ионов друг на друга, а также их взаимодействием с дисперсионной средой (водой) и дисперсными фазами других дисперсных систем молока. В концентрированных растворах сильные межйонные взаимодействия приводят к взаимному связыванию ионов, что влияет на величину осмотического давления, температуру замерзания и электропроводность раствора. Для оценки состояния ионов в растворе электролитов обычно пользуются величинами активности ионов и ионной силы раствора.

Под *активностью иона* понимают ту условную концентрацию его, в которой он участвует в химических реакциях. Ее можно определить с помощью чувствительных к данному иону (ионоселективных) электродов или рассчитать по формуле $a = f \cdot C$, где f — коэффициент активности иона; C — концентрация иона. Однако определить коэффициенты активности ионов в молоке при наличии очень большого количества растворенных веществ невозможно, поэтому их рассчитывают по величине ионной силы молока.

Ионную силу раствора I вычисляют по формуле, понимая под ней полусумму произведений концентраций всех ионов (катионов и анионов) в растворе C_i на квадрат из заряда z_{ei}

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_{ei}^2$$

Рассчитать точно ионную силу молока трудно, так как неизвестен точный состав фосфатов и цитратов кальция, а также степень их диссоциации. Ее рассчитывают, условно принимая, что все анионы фосфатов и цитратов находятся в форме одновалентных ионов H_2PO_4^- и

$C_6H_{12}O_6$. Ионная сила молока, по данным различных авторов, составляет 0,079...0,089.

Другой важный компонент сыворотки — молочный сахар, растворяясь в плазме молока, образует молекулярно-дисперсный раствор. Он содержится в виде гидратных α - и β -форм, находящихся в равновесии: α -лактоза \rightleftharpoons β -лактоза. Равновесие между формами зависит от температуры, но обычно смещено в сторону β -формы, так как последняя более растворима в воде (молоке), чем α -форма (табл. 3.3). Так, при 20°C содержание β -формы в молоке составляет около 60%, а α -формы — около 40%. Константа равновесия между ними $K = 11,8/7,4 = 1,59$.

Таблица 3.3. Растворимость молочного сахара

Температура, °C	Растворимость лактозы, г/100 см ³ воды			Константа равновесия
	всей	α -формы	β -формы	
0	11,9	4,5	7,4	1,65
10	15,1	5,8	9,3	1,62
20	19,2	7,4	11,8	1,59
30	24,8	9,7	15,1	1,57
40	32,6	12,8	19,8	1,54
50	43,7	17,4	26,3	1,51
60	58,7	23,7	35,0	1,48
70	78,2	31,9	46,3	1,45
80	104,1	42,8	61,3	1,43

Насыщение раствора лактозой и выпадение ее в кристаллической форме (в виде α -гидрата) наблюдается при сгущении молока и последующем охлаждении сгущенного молока с сахаром, а также при сгущении молочной сыворотки в процессе получения молочного сахара. Однако выпадение крупных кристаллов α -гидрата (размером выше 10 мкм) может вызвать пороки «мучнистая» и «песчанистая консистенция» сгущенных молочных консервов (и мороженого).

Контрольные вопросы

1. Расскажите о равновесной системе молока.
2. Дайте характеристику дисперсной фазы коллоидной системы молока.
3. Каким образом формируются субмицеллы и мицеллы казеина?

4. Перечислите основные модели казеиновых мицелл.
5. Расскажите о составе и структуре оболочек жировых шариков.
6. Какие факторы влияют на содержание ионов кальция в молоке?

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ, ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Свежее натуральное молоко, полученное от здоровых животных, характеризуется определенными химическими, физическими (кислотность, плотность, вязкость, осмотическое давление, электропроводность и др.), органолептическими (цвет, консистенция, запах, вкус) и технологическими (термоустойчивость, сычужная свертываемость и др.) свойствами. Однако они могут резко отличаться в начале и конце лактационного периода, меняться под влиянием болезней животных, некоторых видов кормов, при хранении молока в неохлажденном виде и при его фальсификации. Поэтому по физико-химическим и органолептическим свойствам молока можно оценить натуральность и качество заготавливаемого сырья, то есть его пригодность к промышленной переработке.

Инженер-технолог должен иметь четкое представление о химических, физических, органолептических и технологических свойствах заготавливаемого молока, причинах и последствиях их изменения, путях использования, а иногда и исправления молока с некоторыми нестандартными показателями, например натурального свежего молока с повышенной или пониженной кислотностью, молока со слабо выраженными пороками запаха, вкуса, сычужно-вялого молока и т.д.

Физико-химические и органолептические свойства изменяются также и в процессе обработки молока (гомогенизация, пастеризация и т.д.), и особенно сильно — при переработке в молочные продукты. Следовательно, по некоторым физико-химическим (титруемая кислотность, pH, плотность, вязкость и др.) и органолептическим свойствам можно контролировать правильность прохождения физико-химических и биохимических процессов при обработке молока, выработке молочных продуктов, а также определить качество продуктов и их соответствие стандартам.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Химические и физические свойства молока как единой полидисперсной системы обуславливаются свойствами его компонентов и взаимодействиями между ними. Следовательно, любые изменения в содержании и состоянии дисперсных фаз системы, т.е. составных частей молока, должны сопровождаться изменениями его физико-химических свойств. Почти все компоненты молока влияют на плотность и кислотность молока. На остальные физико-химические свойства молока составные части влияют по-разному. Так, от массовой доли, дисперсности и гидратационных свойств белков в большой степени зависят вязкость и поверхностное натяжение молока, но почти не зависят электропроводность и осмотическое давление. Минеральные вещества молока значительно влияют на его кислотность, электропроводность, осмотическое давление и температуру замерзания, но не влияют на вязкость, содержание лактозы определяет осмотическое давление и температуру замерзания молока и т.д. Основные химические и физические свойства (показатели) молока приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Химические и физические свойства молока

Показатель	Среднее значение	Предел колебаний
Кислотность:		
титруемая, °Т	17	16...20
активная, pH	6,6	6,55...6,75
Буферная емкость:		
по кислоте	—	1,7...2,6
по щелочи	—	1,2...1,4
Окислительно-восстановительный потенциал, В	0,27	0,25...0,35
Плотность, кг/м ³	1028,5	1027...1032
Вязкость, Па·с	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3} \dots 2,2 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное натяжение, Н/м	$44 \cdot 10^{-3}$	—
Осмотическое давление, МПа	0,66	0,64...0,70
Температура замерзания, °С	—0,54	—0,505...—0,575
Удельная электропроводность, См/м	$46 \cdot 10^{-3}$	$40 \cdot 10^{-3} \dots 60 \cdot 10^{-3}$
Теплофизические свойства:		
удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	3900	—
теплопроводность, Вт/(м·К)	0,5	—
коэффициент температуропроводности, м ² /с	$13 \cdot 10^{-8}$	—

Кислотность и буферная емкость

Кислотность молока выражают в единицах титруемой кислотности (в градусах Тернера) и величиной pH при 20°C.

Титруемая кислотность. Титруемая кислотность по ГОСТ 13264-88 «Молоко коровье. Требования при закупках» является критерием оценки качества заготавливаемого молока. Титруемую кислотность молока и молочных продуктов, кроме масла, выражают в условных единицах — градусах Тернера (°Т)*. Под *градусами Тернера* понимают количество кубических сантиметров 0,1 н. раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации 100 см³ разбавленного вдвое водой молока (или продукта).

Кислотность свежесвыдоенного коровьего молока составляет 16...18°Т. Она обуславливается кислыми солями — дигидрофосфатами и дигидроцитратами (около 9...13°Т), а также белками — казеином и сывороточными белками (4...6°Т), диоксидом углерода, кислотами (молочной, лимонной, аскорбиновой, свободными жирными и др.) и другими компонентами молока, которые в сумме дают около 1...3°Т.

При хранении сырого молока титруемая кислотность повышается по мере развития в нем микроорганизмов, сбраживающих молочный сахар с образованием молочной кислоты. Повышение кислотности вызывает нежелательные изменения свойств молока, например снижение устойчивости белков к нагреванию. Поэтому молоко с кислотностью 21°Т принимают как несортное, а молоко с кислотностью выше 22°Т не подлежит сдаче на молочные заводы.

Кислотность молока отдельных животных может изменяться в довольно широких пределах. Она зависит от состояния обмена веществ в организме животных, которое определяется кормовыми рационами, породой, возрастом, физиологическим состоянием, индивидуальными особенностями животного и т.д. Особенно значительно изменяется кислотность молока в течение лактационного периода и при заболеваниях животных.

В первые дни после отела кислотность молока повышается за счет большого содержания белков и солей, затем через определенное время (40...45, иногда 60 дней) она снижается до физиологической нормы. Молоко перед концом лактации коров имеет пониженную кислотность.

* В других странах титруемую кислотность выражают в градусах Дорника (°D), Сокслета-Хенкеля (°SH), датских градусах и др. 1°SH = 2,25°D = 2,5 датских градусов = 2,5°Т.

При заболевании животных кислотность молока, как правило, снижается. Особенно резко она изменяется у животных, больных маститом (подробнее см. в гл. 1).

Вместе с тем, хотя титруемая кислотность является критерием оценки свежести и натуральности сырого молока, следует знать, что молоко может иметь повышенную (до 26°Т) или пониженную (менее 16°Т) кислотность, но тем не менее его нельзя считать недоброкачественным или фальсифицированным, так как оно термостойко и выдерживает кипячение или дает отрицательную реакцию на наличие соды, аммиака и примеси ингибирующих веществ. Отклонение естественной (нативной) кислотности молока от физиологической нормы в этом случае связано с нарушением рационов кормления. Такое молоко принимается как сортовое на основании показаний стойловой пробы (пробы, взятой при контрольной дойке), подтверждающей его натуральность. Более точно кислотность молока можно контролировать, используя pH-метод.

Наблюдаемое повышение (до 21...26°Т) кислотности молока, полученного от отдельных животных и даже целого стада, вызвано не процессом молочнокислого брожения лактозы или поедания коровами специфических трав, а является следствием серьезного нарушения минерального обмена в организме животных и развивающихся ацидозов. Оно обусловлено, как правило, недостаточным количеством солей кальция в кормах. Такие случаи возникают при скармливании животным больших количеств кислых кормов (зеленой массы злаков, кукурузы, кукурузного силоса, свекловичного жома, барды), бедных солями кальция.

Однако молоко с повышенной кислотностью обладает свойствами свежего молока — имеет приятный сладковатый вкус (в отдельных случаях обнаруживается легкий вяжущий привкус), хорошо выдерживает пастеризацию и кипячение, не свертывается этанолом при алкогольной пробе.

По мнению Э. М. Буевича и других исследователей, повышение начальной кислотности молока вызвано изменением соотношения между кислыми и щелочными компонентами буферных систем молока, о чем свидетельствуют данные увеличения буферной емкости молока по щелочи:

Титруемая кислотность молока, °Т	17	18	21	22	23	24	25	26
pH	6,7	6,7	6,8	6,8	6,8	6,6	6,8	6,6...6,8
Буферная емкость по щелочи	1,36	1,43	1,64	1,72	1,78	1,86	1,93	2,0

Участие белков в повышении начальной кислотности молока сравнительно невелико, по-видимому, здесь главную роль следует приписывать увеличению количества кислых дигидрофосфатов (KH_2PO_4 и NaH_2PO_4) за счет снижения содержания щелочных гидрофосфатов. Причина изменения соотношения между фосфатами не выяснена (возможно, это защитная реакция организма при ацидозах).

Исследование свойств свежего молока с повышенной начальной кислотностью показало, что оно пригодно для производства кисло-молочных продуктов, сыра и масла.

Понижение кислотности молока в основном обусловлено повышенным содержанием мочевины, что может быть вызвано избыточным потреблением белков с зеленым кормом, использованием значительных количеств азотных добавок в рационе животных или азотных удобрений на пастбищах. Молоко с пониженной кислотностью нецелесообразно перерабатывать в сыры — оно медленно свертывается сычужным ферментом, а образующийся сгусток плохо обрабатывается.

pH (активная кислотность). Водородный показатель свежего молока, отражающий концентрацию ионов водорода, колеблется (в зависимости от состава молока) в довольно узких пределах — от 6,55 до 6,75. Так как в действующих ГОСТах и технологических инструкциях кислотность выражается в единицах титруемой кислотности, для сопоставления с ними показаний pH для молока и основных кисло-молочных продуктов имеются установленные ВНИМИ и ВНИИМСом усредненные соотношения.

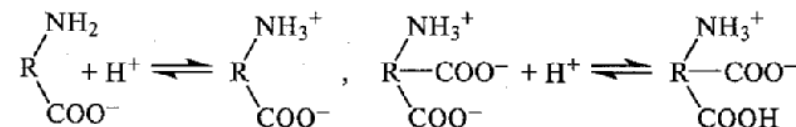
Например, для заготавливаемого молока эти соотношения следующие:

Титруемая кислотность, °Т	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Среднее значение, pH	6,73	6,69	6,64	6,58	6,52	6,46	6,41	6,36	6,31	6,26

Из приведенных данных видно, что при титруемой кислотности сырого молока выше 18°Т, когда происходит образование молочной кислоты, pH понижается незначительно. Медленное изменение pH объясняется наличием в молоке ряда буферных систем — белковой, фосфатной, цитратной, гидрокарбонатной, лактатной и т.д.

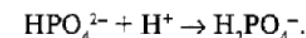
Буферная емкость. Как известно, буферные системы, или буферы, обладают способностью поддерживать постоянный pH среды при добавлении кислот или щелочей. Буферные системы состоят из слабой кислоты и ее соли, образованной сильным основанием, или из смеси двух кислых солей слабой кислоты.

Буферная способность белков молока (главным образом казеина и незначительно — сывороточных белков) объясняется наличием аминных и карбоксильных групп. Группы вступают в реакцию с ионами водорода образовавшейся (или добавленной) молочной кислоты:



Диссоциация данных групп белков незначительна, поэтому концентрация ионов водорода остается постоянной, в то время как титруемая кислотность повышается, так как при ее определении в реакцию со щелочью вступают как активные, так и связанные ионы водорода.

Буферная способность фосфатов заключается во взаимном переходе гидрофосфатов в дигидрофосфаты и обратно. При образовании кислоты часть гидрофосфатов переходит в дигидрофосфаты:



Так как анион H_2PO_4^- слабо диссоциирует на ионы H^+ и HPO_4^{2-} , происходит связывание ионов водорода, pH не меняется, а титруемая кислотность возрастает.

Цитраты, бикарбонаты и лактаты при образовании кислоты вступают в реакцию с ионами H^+ аналогично фосфатам, поэтому в молоке работают дополнительные системы:

$$Z_{2/3} = \frac{Z_{\text{it}^{3-}}}{Z_{\text{it}^{2-}}}; \quad Z_{1/2} = \frac{Z_{\text{it}^{2-}}}{Z_{\text{it}^-}}; \quad K = \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}}; \quad L = \frac{\text{CH}_3\text{CHONCOO}^-}{\text{CH}_3\text{CHONCOOH}}.$$

На рис. 4.1 показано действие всех буферных систем в процессе титрования молока 0,01 н. раствором HCl с pH 7 до 4,5, что равноценно сквашиванию молока молочной кислотой. В свежем молоке работает фосфатный буфер P ($\text{pK}_e^* = 7$), затем подключаются гидрокарбонатный K ($\text{pK}_e = 6,5$) и белковый С (pK_e около 6), при нарастании кислотности (pH 5,5) начинают работать цитратный буфер $Z_{2/3}$ и $Z_{1/2}$ (pK_e 5,6 и 4,4) и лактатный L (pK_e 3,9).

При pH ниже 5,2 лактатный буфер прекращает свое действие, так как возрастающее количество ионов лактата снижает диссоциацию

* $\text{pK}_e = -\lg K_{\text{eq}}$

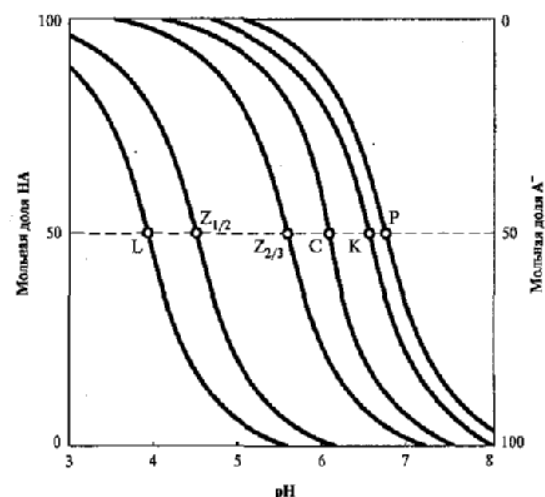


Рис. 4.1. Буферные системы молока (по Roeda, цитировано по Kirchmeier):

$P - \text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$; $K - \text{HCO}_3^-/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
 $C - \text{казеин}^{(-)}/\text{H}^{(+)}\text{казеин}^{(-)}$; $Z_{2/2} - \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$; $Z_{1/2} - \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$;
 $L - \text{CH}_3\text{CHONCOO}^-/\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$

молочной кислоты, то есть буферная емкость всех систем молока будет исчерпана, pH резко падает, молочнокислые бактерии снижают свою активность.

Под *буферной емкостью* молока понимают количество 1 н. раствора кислоты (или щелочи), которое необходимо добавить к 100 см³ молока для сдвига pH на единицу. Для ее определения пользуются формулой П. Ф. Дьяченко:

$$B = \frac{K}{P},$$

где K — количество кислоты или щелочи, расходуемое на титрование 100 см³ молока до pH 4,7 или 8,2; P — величина смещения pH молока на 1,9 при титровании кислотой или на 1,6 при титровании щелочью.

Буферная емкость свежего нормального молока по кислоте составляет 1,7...2,6, а по щелочи — 1,2...1,4.

Наличие буферных систем в биологических жидкостях имеет большое значение — это своего рода защита живого организма от возможного резкого изменения pH, которое может неблагоприятно или

губительно повлиять на него. Буферная способность составных частей молока играет большую роль в жизнедеятельности молочнокислых бактерий при производстве кисломолочных продуктов и сыров.

Молочнокислые бактерии чувствительны к низким значениям pH среды, границы их развития в молоке лежат в определенном интервале pH, характерном для отдельных групп. Минимальное значение pH для развития термофильных молочнокислых палочек составляет 3,5...4,25, для лактококков — 4,75. pH среды также влияет на характер образующихся продуктов брожения, в том числе на выход диацетила.

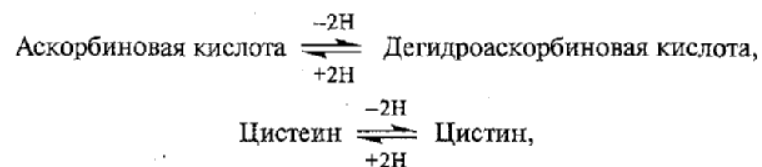
Вследствие буферных свойств молока, pH кефира в конце сквашивания при титруемой кислотности 75...80°Т составляет лишь 4,85...4,75, а pH сгустка в процессе производства творога жирного при кислотности 58...60°Т — 5,15...5,05. При таком pH возможны развитие молочнокислых стрептококков и накопление ароматических веществ.

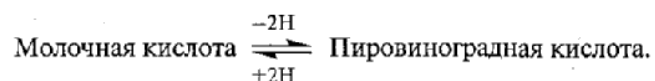
Аналогично, при выработке твердых сыров, pH сырной массы после прессования при высокой титруемой кислотности (доходящей до 200°Т и выше) имеет величину, равную 5,2...5,6, что объясняется ее большой буферной емкостью за счет высокого количества белков, буферная способность которых при протеолизе увеличивается.

Окислительно-восстановительный потенциал

Окислительно-восстановительный потенциал (редокспотенциал) является количественной мерой окисляющей или восстанавливающей способности молока. Редокспотенциал (E) нормального свежего молока, определяемый потенциометрическим методом, равен 0,25...0,35 В (250...350 мВ).

Молоко содержит ряд химических соединений, способных отдавать или присоединять электроны (атомы водорода): аскорбиновую кислоту, токоферолы, цистеин, глутатион, рибофлавин, молочную кислоту, коферменты окислительно-восстановительных ферментов (дегидрогеназ, оксидаз), кислород, металлы и пр. В окислительно-восстановительную систему молока входят разнообразные системы, например:





Окислительно-восстановительные условия в молоке зависят от концентрации ионов водорода, поэтому их выражают также условным показателем rH_2 , который вычисляют по уравнению

$$rH_2 = \frac{E}{0,03} + 2\text{pH} \text{ (при } 20^\circ\text{C}).$$

Если принять, что в свежем молоке $E = 0,3$ В, $\text{pH} = 6,6$, то $rH_2 = 23,2$. Следовательно, свежее молоко представляет собой среду со слабыми восстановительными свойствами (в нейтральной среде при равновесии окислительных и восстановительных процессов $rH_2 = 28$; если rH_2 выше 28, то среда обладает окислительной способностью, ниже 28 — большей или меньшей восстановительной способностью).

Усиление восстановительных свойств молока, т.е. падение окислительно-восстановительного потенциала и rH_2 , вызывают тепловая обработка, развитие микроорганизмов и т.д. Так, молочнокислые бактерии при развитии в молоке понижают величину E до $-60 \dots -120$ мВ, а в твердых сырах до $-150 \dots -170$ мВ и ниже. Развитие в сыром молоке многочисленных микроорганизмов (*E. coli*, стафилококки и др.) вызывает особенно резкое снижение окислительно-восстановительного потенциала, на изменении величины которого основана *редуктазная проба*.

При определенном значении E индикаторы (метиленовый голубой или резазурин), внесенные в молоко, восстанавливаются, обесцвечиваясь или изменяя окраску. Чем больше бактерий содержится в сыром молоке, тем быстрее падает окислительно-восстановительный потенциал и восстанавливаются добавленные реактивы. Резазурин по сравнению с метиленовым голубым восстанавливается и меняет цвет при более высоком значении окислительно-восстановительного потенциала, поэтому редуктазная проба с резазурином менее продолжительна (1 ч вместо 5,5 ч с метиленовым голубым). Она также позволяет учитывать в молоке микроорганизмы со слабыми восстановительными свойствами и лейкоциты.

В настоящее время считают, что редуктазная проба малоэффективна для контроля качества охлажденного сырого молока, в котором преобладает психротрофная микрофлора, вырабатывающая мало редуцирующих веществ. Более приемлема в этом случае *проба на пир-*

ват, накопление которого характерно для жизнедеятельности психротрофных бактерий родов *Pseudomonas* и *Aerobacter*.

Повышению окислительно-восстановительного потенциала, то есть усилению окислительных свойств молока, способствуют металлы (Cu, Fe) и аэрация (перемешивание).

От величины окислительно-восстановительного потенциала зависят интенсивность протекания в молочных продуктах (сыр, кисломолочные продукты, масло) биохимических процессов (протеолиз, распад аминокислот, лактозы, липидов и др.) и накопление ароматических веществ (в первую очередь диацетила, который образуют молочнокислые бактерии со слабыми редуцирующими свойствами).

Возникновение в молоке и молочных продуктах (масло, сухое молоко и др.) таких пороков вкуса, как окисленный, металлический и салитный привкусы, обусловлено повышением окислительно-восстановительного потенциала среды.

Плотность

Плотность, или объемная масса, молока при 20°C колеблется от 1027 до 1032 кг/м³. Средняя величина плотности заготавливаемого в РФ молока низкая и составляет 1028,5 кг/м³ (или 28,5 градусов ареометра). Плотность молока зависит от температуры (понижается с ее повышением) и химического состава (понижается при увеличении содержания жира и повышается при увеличении количества белков, лактозы и солей).

Плотность молока, определенная сразу же после доения, ниже плотности, измеренной через несколько часов, на 0,8...1,5 кг/м³. Это объясняется улетучиванием части газов и повышением плотности жира и белков (за счет изменения коэффициентов температурного расширения) при постепенном понижении температуры молока. Поэтому плотность закупаемого молока следует определять не ранее чем через 2 ч после дойки.

Величина плотности молока меняется в течение лактационного периода, вследствие болезней, а также под влиянием кормовых рационов, породы и других факторов (см. гл. 1). Значительно отличаются от нормального молока по плотности молозиво и молоко, полученное от больных маститом животных, что объясняется резким изменением содержания в них белков, лактозы и других составных частей.

Плотность молока изменяется при фальсификации — понижается при добавлении воды (каждые 10% добавленной воды вызывают

уменьшение плотности в среднем на 3 кг/м^3) и повышается при подсыпании сливок или разбавлении обезжиренным молоком. Поэтому по величине плотности косвенно судят о натуральности молока при подозрении на фальсификацию. Однако молоко, не удовлетворяющее требованиям ГОСТа по плотности, например молоко, имеющее плотность ниже 1027 кг/м^3 , но цельность которого подтверждена стойловой пробой, принимается как сортовое.

Плотность других молочных продуктов, как и плотность молока, зависит от химического состава. Например, плотность (в кг/м^3) сыворожки (творожной, подсырной и казеиновой) равна, соответственно 1019...1026, 1018...1027 и 1020...1025, обезжиренного молока — 1032...1035, пахты — 1031...1033.

Вязкость и поверхностное натяжение

Вязкость, или внутреннее трение, нормального молока при 20°C в среднем составляет $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ с колебаниями от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Она зависит главным образом от содержания белков и жира, дисперсности мицелл казеина и шариков жира, степени их гидратации и агрегирования. Сывороточные белки и лактоза незначительно влияют на вязкость молока.

В процессе хранения и обработки молока (перекачивание, гомогенизация, пастеризация и т.д.) вязкость молока повышается. Это объясняется увеличением степени диспергирования жира, укрупнением белковых частиц, адсорбцией белков на поверхности шариков жира и т.д. (подробнее см. гл. 5).

Практический интерес представляет вязкость сильноструктурированных молочных продуктов — сметаны, кисломолочных напитков и пр. Вязкость этих продуктов, обусловленная образованием внутренних структур, отличается от истинной вязкости ньютоновских жидкостей (к которым можно условно отнести цельное молоко). При течении ньютоновских жидкостей вязкость зависит от напряжения сдвига и градиента скорости. Для них введено понятие «*эффективная вязкость*», которое характеризует равновесное состояние между процессами восстановления и разрушения структуры в установившемся потоке (А. В. Горбатов). Эффективная вязкость простокваши, ацидофилина и сметаны 30%-й жирности составляет 445, 1791 и $305 \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 10^{-3}$, соответственно.

Поверхностное натяжение молока (сила, действующая на единицу длины границы раздела фаз молоко—воздух) ниже поверхностно-

го натяжения воды ($72,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$) и при 20°C равно около $44 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. Более низкое по сравнению с водой значение поверхностного натяжения объясняется наличием в молоке поверхностно-активных веществ (ПАВ) — фосфолипидов, белков, жирных кислот и т.д. Поверхностное натяжение молока зависит от его температуры, химического состава, состояния белков, жира, активности липазы, продолжительности хранения, режимов технологической обработки и т.д. Так, поверхностное натяжение снижается при нагревании молока и особенно сильно при его липолизе, так как в результате гидролиза жира образуются ПАВ — жирные кислоты, ди- и моноацилглицерины, понижающие величину поверхностной энергии.

Натяжение в молоке возникает также на границе раздела других фаз — жир—плазма и воздух—плазма, способствуя образованию гидратных оболочек шариков жира и пены (А. П. Белоусов). *Пенообразование* имеет большое значение для некоторых процессов переработки молока, например для процесса маслообразования, фризирования смеси при производстве мороженого и др. Вместе с тем пенообразование при получении, транспортировке, перекачивании, сепарировании и ступлении молока отрицательно влияет на качество получаемых молочных продуктов, так как способствует дестабилизации жировой эмульсии, липолизу и окислению свободного жира.

Осмотическое давление и температура замерзания

Осмотическое давление молока близко по величине к осмотическому давлению крови животного и в среднем составляет 0,66 МПа. Температура замерзания нормального молока в среднем равна $-0,54^\circ\text{C}$.

Осмотическое давление молока (и понижение температуры замерзания по сравнению с водой) обуславливается главным образом высокодисперсными веществами: лактозой (на молочный сахар приходится около 50...60% всей величины давления) и ионами солей — преимущественно хлоридами и фосфатами калия и натрия. Белковые вещества и коллоидные соли незначительно влияют на осмотическое давление молока, жир практически не влияет.

Осмотическое давление обычно рассчитывают по температуре замерзания молока. Согласно законам Рауля и Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм}} = \Delta t \cdot \frac{2,269}{K},$$

где Δt — понижение температуры замерзания исследуемого раствора, °C; 2,269 — осмотическое давление 1 моля вещества в 1 л раствора, МПа; K — криоскопическая постоянная растворителя, для воды равна 1,86.

Следовательно, при температуре замерзания молока $-0,54^\circ\text{C}$ ($\Delta t = 0,54$) его осмотическое давление составит

$$P_{\text{осм}} = 0,54 \cdot 2,269/1,86 = 0,66 \text{ МПа.}$$

Осмотическое давление молока, как и других физиологических жидкостей организма животного, поддерживается на постоянном уровне (его колебания незначительны и составляют 0,64...0,70 МПа). Поэтому повышение в молоке содержания хлоридов, влияющих на осмотическое давление молока, происходит после снижения в результате изменения физиологического состояния животного (особенно перед концом лактации или при его заболевании) количества другого важного компонента — лактозы.

Температура замерзания молока также довольно постоянная величина и колеблется в узких пределах — от $-0,505$ до $-0,575^\circ\text{C}$. Она зависит от химического состава молока, поэтому может меняться в течение лактационного периода, при заболевании животных, а также при разбавлении молока водой, добавлении к нему соды и при повышении кислотности. По данным Г. С. Инихова, температура замерзания молока понижается в начале лактации ($-0,564^\circ\text{C}$), повышается в ее середине ($-0,55^\circ\text{C}$) и снова заметно снижается к концу ($-0,581^\circ\text{C}$).

Внесение в молоко 1% воды повышает среднюю температуру замерзания молока ($-0,54^\circ\text{C}$) немногим более чем на $0,006^\circ\text{C}$ (табл. 4.2).

Принцип измерения температуры замерзания молока лежит в основе криоскопического метода контроля натурального молока.

Таблица 4.2. Влияние степени разбавления молока водой на температуру замерзания

Степень разбавления молока водой, %	Температура замерзания молока, °C	Степень разбавления молока водой, %	Температура замерзания молока, °C
0	-0,540	7	-0,502
1	-0,534	8	-0,497
2	-0,529	9	-0,491
3	-0,524	10	-0,486
4	-0,518	15	-0,459
5	-0,513	20	-0,432
6	-0,508	25	-0,405

Электропроводность и теплофизические свойства

Удельная электропроводность молока в среднем составляет $46 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ с колебаниями от $40 \cdot 10^{-2}$ до $60 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$. Ее обуславливают главным образом ионы — Cl^- , Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} и др. Электрически заряженный казеин, сывороточные белки и шарики жира в силу больших размеров передвигаются медленно и несколько тормозят подвижность ионов, то есть практически уменьшают электропроводность молока.

Величина электропроводности молока зависит от лактационного периода, породы животных и других факторов. Молоко, полученное от животных больных маститом и в конце лактации, имеет повышенную электропроводность, равную 1,3 и 0,65 См/м, соответственно. Следовательно, по изменению удельной электропроводности молока можно выявить животных с воспалением молочной железы.

Электропроводность повышается при нарастании кислотности молока и снижается при разбавлении его водой. Концентрирование молока вследствие повышения вязкости и усиления межионных взаимодействий приводит к снижению электропроводности.

Теплофизические свойства молока необходимо знать для расчетов затрат теплоты или холода на нагревание или охлаждение молока и молочных продуктов. Наиболее важными из них являются удельная теплоемкость, теплопроводность и коэффициент температуропроводности, которые связаны между собой соотношением

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho},$$

где a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; λ — теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; c — удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; ρ — плотность продукта, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Теплофизические свойства молока и молочных продуктов зависят от температуры, содержания сухих веществ, влаги, жира, кислотности, дисперсности жира и т.д.

Удельная теплоемкость цельного молока, как и удельная теплоемкость воды и обезжиренного молока, в интервале температур $273...333^\circ\text{K}$ ($0...60^\circ\text{C}$) изменяется незначительно. В указанном интервале температур приближенно ее можно считать величиной постоянной, равной $3900 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, или $3,9 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Теплопроводность молока при 20°C равна примерно 0,5 Вт/(м · К). Теплопроводность молока увеличивается с повышением температуры и незначительно уменьшается с увеличением содержания в нем жира.

Коэффициент температуропроводности молока зависит от температуры, жирности, влажности, плотности и при 20°C равен около $13 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Свежее сырое молоко характеризуется определенными органолептическими свойствами или сенсорными (от лат. *sensus* — ощущение) показателями: внешним видом, консистенцией, цветом, вкусом и запахом. В соответствии с требованиями ГОСТ 13264–88 закупаемое молоко должно быть однородной жидкостью без осадка и хлопьев, от белого до слабо-кремового цвета, без посторонних, несвойственных ему привкусов и запахов.

Белый цвет и непрозрачность (мутность) молока обуславливают рассеивающие свет коллоидные частицы белков и шарики жира, кремовый оттенок — растворенный в жире каротин, приятный, слабо-выраженный (сладковато-солончатый), присущий только молоку вкус — лактоза, хлориды, жирные кислоты, а также жир и белки. Жир придает ему некоторую нежность, лактоза — сладость, хлориды — солончатость, белки и некоторые соли — полноту вкуса.

Приятный едва уловимый запах (аромат) сырого молока зависит от наличия в нем небольших количеств летучих сернистых и карбонильных соединений, жирных кислот и др.

К числу ароматических и вкусовых веществ сырого молока можно отнести небольшое количество диметилсульфида (< 0,01 мг%), метилсульфида (< 0,001 мг%), ацетона (< 2 мг%), диацетила (0,1 мг%), свободных жирных кислот (до 10 мг%), в том числе летучих жирных кислот (до 5 мг%), а также незначительное количество ацетальдегида и других монокарбонильных соединений, карбоновых кислот (пиринов, виноградной и молочной), аминокислот (свободных аминокислот, пептидов, аминов, аммиака) и др.

Содержание в молоке диметилсульфида и других сернистых соединений зависит от вида скормливаемого корма, ацетона — от режимов кормления и состояния здоровья животных, жирных кислот — от степени гидролиза жира, пирувата — от степени загрязнения молока посторонней микрофлорой и т.д.

Повышение содержания в молоке хлоридов, вышеперечисленных и некоторых других летучих веществ приводит, как правило, к изменению нормального вкуса и запаха молока и возникновению пороков. Причины и сроки возникновения пороков органолептических показателей молока разнообразны. Так, ряд пороков вкуса и запаха может появиться в молоке перед доением. К ним относятся пороки, вызванные изменением химического состава молока при нарушении физиологических процессов в организме животных (в начале и конце лактации, при заболевании и т.д.) и поступлением в молочную железу с кровью веществ корма, обладающих специфическим вкусом и запахом. Например, ярко выраженные привкусы (горький, соленый, коровий и др.) имеют молозиво, стародойное молоко и молоко, полученное от животных, больных маститом, кетозом и другими заболеваниями. Наиболее распространенные кормовые привкусы (силосный, капустный и др.), чесночный и прочие привкусы и запахи приобретает молоко при скормливанием животным больших количеств некоторых видов кормов, а также трав и сорняков (З. С. Зобкова, В. П. Шидловская).

Другие пороки вкуса и запаха могут возникать в молоке после доения — при нарушении правил хранения, транспортировки и первичной обработки молока. Так, прогорклый, окисленный, мыльный и некоторые другие привкусы и посторонние запахи молока вызываются липолизом и окислением жира (см. гл. 5). Разнообразные пороки обуславливаются абсорбцией запахов плохо вымытой тары, невентилируемого помещения, смазочных масел, бензина и т.д., а также загрязнением молока моющими и дезинфицирующими веществами, лекарствами, пестицидами и другими химикатами.

Таким образом, на вкус и запах сырого молока влияют многочисленные факторы — состояние здоровья, порода и условия содержания животных, рацион кормления, стадия лактации, продолжительность и условия хранения молока, режимы его первичной обработки и т.д. Знание причин, вызывающих пороки вкуса и запаха молока, очень важно для работников молочных заводов, так как позволяет разработать меры по их предупреждению или ослаблению.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛОКА

Что мы понимаем под технологическими свойствами молока? По-видимому, это свойства молока, обеспечивающие правильное прове-

дение технологического процесса и получение стандартного молочного продукта, отвечающего требованиям ГОСТа.

Помимо отсутствия в молоке посторонних химических примесей (загрязнителей) и нежелательных микроорганизмов, которые мы по мере возможности контролируем, это особые свойства, к которым следует отнести следующие. При получении кисломолочных продуктов — это способность молока сквашиваться молочнокислыми бактериями с образованием сгустков нужной консистенции и с другими определенными структурно-механическими свойствами; при выработке масла сливочного — свойство триацилглицеринов молочного жира давать жировой продукт определенной твердости и пластичности; при получении молочных консервов — термоустойчивость белков молока, то есть способность выдержать высокотемпературную обработку; при выработке сыра и творога — способность молока к сычужному свертыванию; при производстве мороженого — свойство молочных смесей хорошо взбиваться и замораживаться и т.д.

В настоящее время мы контролируем только некоторые из них — термоустойчивость и сычужную свертываемость, — для контроля остальных свойств молока необходимы быстрые и точные методы контроля, которые пока отсутствуют.

Термоустойчивость. Под *термоустойчивостью*, или *термостабильностью* понимают способность молока сохранять агрегативную устойчивость белков и других компонентов при высоких температурах. Ее выражают количеством времени, необходимым для коагуляции белков молока при 130 или 140°C.

Для различных образцов молока она колеблется от 2 до 60 мин и выше. Факторы, влияющие на термоустойчивость молока, изучало большое количество исследователей (Роуз, З. А. Бирюкова и Р. Б. Давидов, Фокс, Дарлинг, Т. Ф. Владыкина и В. В. Вайткус и др.). Все они пришли к выводу, что тепловую стабильность белков молока определяют в совокупности несколько факторов — кислотность, солевой и белковый состав, содержание СОМО, которые зависят от времени года, стадии лактации, болезней, индивидуальных особенностей животных, рационов кормления и т.д.

Как считают исследователи, термоустойчивость молока во многом определяется величиной рН. По характеру изменения термоустойчивости молоко делят на два типа — А и Б (рис. 4.2).

В большинстве стран преобладает молоко типа А (молоко типа Б, характеризующееся повышенной устойчивостью при нагревании, встре-

чается редко). Термоустойчивость молока типа А имеет максимум при рН 6,7 и минимум при рН 6,8...6,9. Следовательно, свежее молоко кислотностью 18°Т (рН 6,6...6,7) должно выдерживать высокотемпературную обработку без явных признаков коагуляции казеина. Лишь снижение рН до 6,5 и ниже, особенно в результате молочнокислого брожения, отрицательно сказывается на термоустойчивости молока. Как известно, снижение рН вызывает нарушение солевого баланса молока — часть коллоидного фосфата кальция переходит в ионно-молекулярное состояние с увеличением количества ионов кальция, которые приводят к агрегации мицелл казеина. При этом термоустойчивость казеина в какой-то степени зависит от размера мицелл — чем они мельче, тем она выше, и наоборот. Считают, что мелкие мицеллы содержат меньше коллоидного фосфата кальция и больше защитного κ -казеина, чем крупные.

Снижению термоустойчивости молока также способствуют высокое содержание (более 0,9%) термолabileльных сывороточных белков и структурные изменения казеина во время тепловой обработки (дефосфорилирование, дегидрирование, комплексообразование с денатурированными сывороточными белками и т.д.).

Из всех перечисленных факторов главным фактором термоустойчивости молока является концентрация ионов кальция — коэффициент корреляции между ними составляет — 0,98 (рис. 4.3).

Рис. 4.3. Влияние содержания ионов кальция на термоустойчивость молока (по данным К. К. Горбатовой и П. И. Гуньковой)

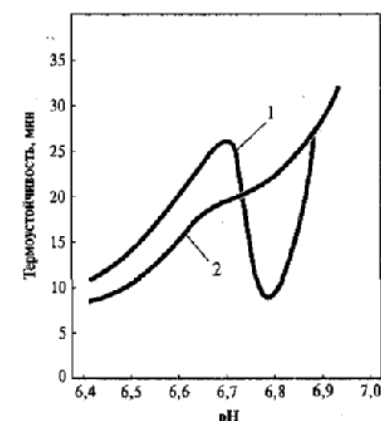
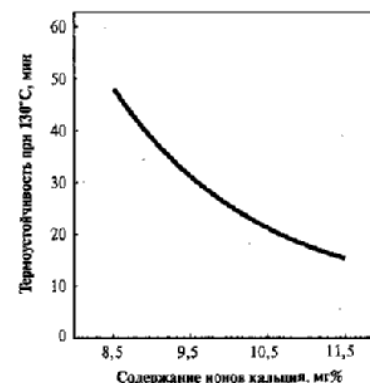


Рис. 4.2. Зависимость термоустойчивости молока от рН (по Тесье и Роузу):

1 — тип А; 2 — тип Б



Для измерения концентрации ионов кальция в молоке следует использовать ионометрический метод. Например, для характеристики термоустойчивости молока Ленинградской области предложена следующая шкала:

Термоустойчивость молока	Концентрация ионов кальция, мг%
Высокая	Менее 9,5
Средняя	9,5...10,5
Низкая (нестермостойчивое молоко)	Более 10,5

Сычужная свертываемость. Под сычужной свертываемостью молока понимают способность его белков коагулировать под действием внесенного сычужного фермента (химозина) с образованием плотного сгустка. Продолжительность сычужной свертываемости закупаемого заводами молока колеблется в широких пределах. Так, молоко с сычужной свертываемостью I и II типов, как правило, свертывается в течение 10...35 мин. Однако может поступать молоко, которое свертывается очень медленно (за 40 мин и более) или вовсе не свертывается. Такое молоко называют сычужно-вялым и его не всегда удастся исправить путем добавления хлорида кальция.

Способность молока к сычужной свертываемости (сыропригодность) определяется многими факторами. Главными из них являются содержание в молоке казеина и солей кальция (ионов кальция) — чем оно выше, тем больше скорость свертывания и выше плотность образующегося белкового сгустка. Оптимальным для сыроделия считается содержание в молоке белка не менее 3,2%, в том числе не менее 2,5% казеина, а количество солей кальция равным 125...130 мг%. (Ученым в Новой Зеландии удалось впервые вывести клонированных коров, которые дают молоко с повышенным содержанием белков, ускоряющее процесс сыроварения.)

Сычужно-вялое молоко обычно содержит низкое количество казеина и ионизированного кальция, меньше коллоидного фосфата кальция (и, вероятно, мало цитратов), по сравнению с нормальным молоком. Оно характеризуется более низким отношением кальция к азоту молока, содержит больше растворимого казеина (10...12% вместо обычных 5%) и имеет более низкую степень гидратации казеиновых мицелл и т.д. Состав и свойства сычужно-вялого молока еще недостаточно полно изучены.

На способность молока к сычужному свертыванию влияют фракционный состав казеина (содержание κ - и β -казеина определяет продолжительность свертывания, а количество α_s -казеина — плотность сгустка) и тип генетических вариантов фракций казеина.

Сычужная свертываемость также зависит от количества в молоке соматических клеток. Молоко с высоким их содержанием (выше 500 тыс. в 1 см³) характеризуется низким количеством казеина, имеет высокую продолжительность свертывания и низкую плотность сгустков. Например, аномальное молоко, полученное от животных, больных маститом, содержит более низкую сумму фракций α_s -, β - и κ -казеина, участвующих в свертываемости молока за счет увеличения количества растворимого γ -казеина, получаемого из β -казеина вследствие увеличения активности плазмина. Кроме того, молоко может иметь более высокий pH, что также отрицательно влияет на процесс свертывания.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о химических свойствах молока.
2. Что мы понимаем под буферной емкостью молока?
3. Перечислите основные физические свойства молока.
4. Дайте характеристику органолептических свойств молока.
5. Назовите основные технологические свойства молока. При выработке каких молочных продуктов необходимо их контролировать?

ГЛАВА 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОКА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ И ОБРАБОТКЕ

При хранении и транспортировании молока, а также во время его охлаждения, механической и тепловой обработки возможны структурные изменения основных компонентов — белков и жира. Могут меняться свойства и других составляющих молока (солей, лактозы, витаминов и ферментов), а также его химические, физические, органолептические и технологические показатели.

В процессе охлаждения молока наблюдается гидролиз казеина, а замораживание, механическая и тепловая обработка могут вызвать нарушение структуры и денатурацию сывороточных белков.

Кроме того, в процессе хранения, механической и тепловой обработки может меняться состав оболочек шариков жира, нарушается их целостность, образуются агрегаты, скопления шариков и т.д. В результате частичной дестабилизации жировой эмульсии появляется дестабилизированный (свободный) жир. Он способствует увеличению потерь жира при технологической переработке молока и снижению стойкости молочных продуктов при хранении. Механические воздействия во время хранения, транспортирования и обработки в совокупности с физиологическими факторами и факторами внешней среды способствуют развитию в молоке липолитических процессов, образованию свободных жирных кислот (СЖК) и появлению пороков вкуса и запаха.

Пастеризация и стерилизация способствуют изменению солевого равновесия молока, образованию в результате взаимодействия лактозы с аминокислотами меланоидинов и других соединений, влияющих на вкус, запах, цвет и биологическую ценность молочных продуктов. Изменение свойств ферментов и разрушение части витаминов наблюдается при хранении, механической и тепловой обработке молока и т.д.

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛОКА ПРИ ХРАНЕНИИ И ОХЛАЖДЕНИИ

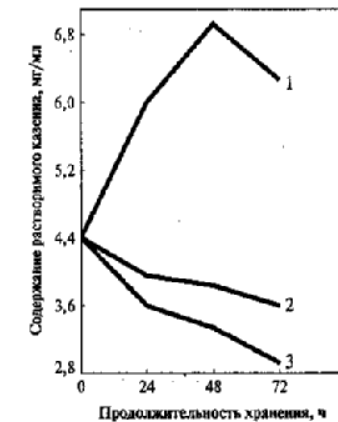
В процессе охлаждения (и длительного хранения) молока на фермах и заводах при температуре 3...5°C происходит в той или иной степени изменение почти всех основных составных частей молока и его свойств. Более значительному изменению подвергаются белки и жир, менее значительному — витамины, соли. Нарушение структуры белковых и липидных компонентов часто сопровождается ухудшением органолептических, физико-химических и технологических свойств молока. Вследствие перехода жира из жидкого состояния в твердое несколько повышается вязкость и плотность молока, титруемая кислотность увеличивается на 0,5...2°Т и т.д.

Белки. Во время охлаждения (и хранения) молока при низких положительных температурах белковая система молока (в основном казеин) может претерпевать серьезные изменения. Ослабляются гидрофобные взаимодействия, что приводит к выходу из состава казеиновых мицелл β -казеина и фосфата кальция, меняется структура мицелл. Растворимый β -казеин подвергается действию нативных и бактериальных протеаз. В результате повышается дисперсность казеина и меняются технологические свойства молока.

Известно, что длительное хранение молока при 4°C сопровождается возрастанием количества растворимого казеина, достигающего через 48 ч хранения 22...42% всего казеина (рис. 5.1).

Растворимый казеин охлажденного молока представлен главным образом β -казеином, который легко диссоциирует с поверхности и из внутренней части мицелл при понижении температуры молока. Максимальное количество растворимого β -казеина через 48 ч хранения молока при 4°C может составлять 30...60% всего β -казеина.

Рис. 5.1. Изменение количества растворимого казеина в процессе хранения сырого молока при температуре (по Али и др.):
1 — 4°C; 2 — 10°C; 3 — 15°C



Таким образом, в процессе охлаждения и длительного хранения молока при низких температурах происходит изменение структуры казеиновых мицелл с выходом из их состава части казеина, в первую очередь β -казеина. β -Казеин переходит в плазму молока в виде мономеров, которые чувствительны к действию нативных и бактериальных протеаз. В результате протеолиза β -казеин распадается на γ -казеины и фосфопептиды.

Протеолиз фракций казеина в молоке могут катализировать щелочные и кислые нативные и бактериальные протеазы. Протеолиз β -казеина, вероятно, вызывает в основном нативная щелочная протеаза.

В молоке содержится нативная протеаза, идентичная ферменту плазмы крови животных плазмину и относящаяся к классу щелочных (сериновых) протеаз. Щелочные протеазы имеют максимум активности при слабощелочном pH 7,5...8 и температуре 37°C, но проявляют достаточно высокую активность при pH 6,5...9 и низких температурах. Они ингибируются типичными ингибиторами трипсина и гидролизуют пептидные связи, образованные Арг и Лиз. По-видимому, плазмин (или его неактивная форма плазминоген) переходит в молоко из плазмы крови. Особенно много плазмина содержит молоко-зиво и маститное молоко. Вместе с плазмином в молоко переходят активаторы и ингибиторы фермента.

Плазмин обладает специфичностью по отношению к фракциям казеина — предпочтительно атакует β - и α_{s2} -казеин (и возможно — κ -казеин) и неактивен по отношению к α_{s1} -казеину.

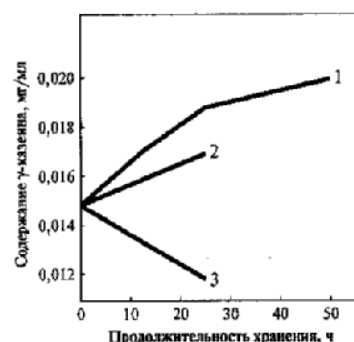
Действие фермента на β -казеин проявляется в расщеплении пептидных связей Лиз(28)—Лиз(29), Лиз(105)—Гис(106) и Лиз(107)—Глу(108) в его полипептидной цепи (см. рис. 2.3 на с. 66). В результа-

те протеолиза образуются γ_1 -, γ_2 - и γ_3 -казеины и фосфопептиды (фракции 5 и 8 протеозо-пептонов).

Образование γ -казеинов в молоке при охлаждении и хранении при различных температурах, представлено на рис. 5.2. Более высокая скорость протеолиза β -казеина при низ-

Рис. 5.2. Изменение количества γ -казеина в процессе хранения молока при разных температурах (по Раймердесу):

1 — 4°C; 2 — 11°C; 3 — 26°C



ких температурах по сравнению с протеолизом при высоких температурах обусловлена разной чувствительностью к действию фермента мономерной и мицеллярной форм β -казеина.

Изменение структуры казеиновых мицелл в процессе охлаждения и хранения молока при низких температурах сопровождается изменением технологических свойств. В первую очередь увеличивается продолжительность сычужного свертывания молока и снижается качество образовавшихся сгустков — плотность, эластичность, интенсивность синерезиса и т.д. Также снижается термоустойчивость молока, особенно резко после хранения в течение 72 ч.

Распад белков в сыром охлажденном молоке при длительном хранении могут вызывать также протеолитические ферменты психротрофных бактерий родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes* и др. Известно, что бактериальные протеазы в большей степени атакуют κ -казеин, чем β - и α_s -казеин, однако они могут способствовать образованию горьких пептидов и других нежелательных продуктов, придающих молоку посторонние привкусы.

Таким образом, охлаждение и длительное хранение сырого молока при низких температурах способствует образованию γ -казеина и других продуктов распада казеина, которые могут отрицательно влиять на технологические свойства (способность свертываться под действием сычужного фермента, структурно-механические и синергетические свойства белковых сгустков, термоустойчивость и др.), на выход сыра и других белковых продуктов (γ -казеин не свертывается сычужным ферментом и «теряется» с сывороткой), а также на органолептические свойства молока и готовых продуктов.

В связи с этим следует избегать длительного хранения сырого молока перед переработкой в белковые продукты и молочные консервы, а если длительное хранение неизбежно, необходимо применять пастеризацию или термизацию (более мягкую тепловую обработку при температуре 60...65°C с выдержкой от 2 до 20 с и выше) молока перед хранением.

Липиды. В процессе охлаждения и хранения охлажденного молока меняется агрегатное состояние триацилглицеринов молочного жира, в результате которого нарушается структура оболочек жировых шариков. Оболочка приобретает хрупкость и проницаемость для жидкого жира, то есть наступает дестабилизация жира с образованием свободного жира. Перемешивание молока увеличивает степень дестабилизации. Затем наступает гидролиз свободного

жира под действием липолитических ферментов — *липолиз*. Распад молочного жира с освобождением жирных кислот сопровождается появлением пороков вкуса молока — прогорклого, салитого и других привкусов. Гидролиз жира может быть вызван в основном нативными липазами и в какой-то степени — липазами психротрофных микроорганизмов. При хранении молока в условиях низких температур бактериальные липазы играют, по-видимому, незначительную роль в липолизе. Гидролитическое прогоркание может быть обусловлено деятельностью психротрофных бактерий лишь при содержании их в количестве свыше $10^6 \dots 10^7$ клеток в 1 см³. Вместе с тем нативные липазы, вступая в контакт с жиром при определенных условиях, вызывают его гидролиз. При этом различают два вида липолиза: спонтанный (самопроизвольный) и индуцированный (наведенный).

Спонтанный липолиз происходит при охлаждении молока, склонного к прогорканию. В процессе охлаждения плазменная липаза, связываясь с оболочками шариков жира становится мембранной и вызывает гидролиз жира. Чувствительность молока к липолизу обуславливается зоотехническими факторами — индивидуальными особенностями животных, их физиологическим состоянием, стадией лактации, режимами кормления и др. Спонтанный липолиз особенно характерен для стародойного молока и молока, полученного от больных маститом животных.

Индукцированный липолиз возникает при разрушении оболочек шариков жира в процессе получения и обработки молока с одновременным активированием липазы. Прогорканию молока способствуют многочисленные факторы. К ним следует отнести нарушение техники машинного доения — неправильную установку молокопроводов, завышение их диаметра, особенно на стыках, подсос воздуха в системе и пр. Установлено, что частота возникновения липолиза молока при доении коров вручную в 1,5...2 раза ниже, чем при машинном доении. Сильное разрушение оболочек шариков жира и повышение активности липазы обусловлено интенсивным механическим воздействием на молоко при транспортировании, а также многократным перемешиванием и перекачиванием в процессе длительного хранения при низких температурах. Так, содержание свободных жирных кислот (СЖК) в молоке к концу первых суток хранения при 3...5°C увеличивается (по данным ВНИМИ) в среднем на 30%, к концу вторых суток — на 50%.

Прогоркание молока наступает при определенном содержании СЖК. Так, прогорклый вкус и посторонние запахи (кормовой, мыльный, рыбный) молоко приобретает при концентрации СЖК более 20 мг% (данные В. Г. Атраментовой). По данным М. С. Уманского, концентрация СЖК должна превышать 42 мг%, а по данным В. П. Шидловской — быть равной 25,6...34 мг%.

Степень влияния отдельных жирных кислот на вкус молока не выяснена. Одни исследователи считают, что прогорклый вкус молока обуславливает преимущественно масляная кислота, другие полагают, что каприновая и лауриновая. Возможно, все жирные кислоты от C₄ до C₁₂ в равной степени влияют на вкус молока, так как имеют почти одинаковые пороги чувствительности в молоке.

Молочные продукты, и особенно масло, выработанное из молока, в котором протекают липолитические процессы, имеют пороки вкуса и запаха. Для их предупреждения необходимо соблюдать правила получения, транспортирования и хранения молока, а также контролировать степень липолиза перед его переработкой. Количество СЖК можно определить путем титрования молочного жира, выделенного из молока, раствором гидроксида калия. На практике пригодность молока для переработки на масло и другие молочные продукты контролируют в основном органолептическим путем.

В процессе охлаждения и хранения молока происходит частичный переход фосфолипидов из оболочек жировых шариков в плазму. Скорость перехода зависит от температуры охлаждения, продолжительности хранения и степени механического воздействия на молоко.

Соли, витамины и ферменты. При охлаждении, хранении и транспортировании молока наблюдается перераспределение форм минеральных веществ, некоторое снижение количества водорастворимых витаминов и повышение активности некоторых ферментов. Так, часть мицеллярного фосфата кальция приобретает растворимость и переходит в плазму (сыворотку). Снижения содержания витаминов при охлаждении и хранении молока почти не наблюдается. Исключение составляет аскорбиновая кислота и в меньшей степени — тиамин и рибофлавин. При хранении охлажденного молока в течение 2 сут аскорбиновая кислота разрушается на 18%, а в течение 3 сут — на 30...70% (в зависимости от температуры хранения). Охлаждение и хранение молока может вызвать повышение активности плазмиды, липазы и ксантиноксидазы.

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛОКА ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ

Ранее известный способ консервирования молока методом замораживания не нашел широкого распространения в молочной промышленности. В настоящее время замораживают не молоко, а предварительно концентрированный методом сгущения продукт.

В последние годы замораживание широко используют с целью концентрирования молока, пахты, молочной сыворотки и других жидких продуктов. В процессе криоконцентрирования большая часть воды, находящейся в жидком продукте, отделяется в виде кристаллов льда от оставшейся концентрированной жидкой фазы. Сейчас технология криоконцентрирования усовершенствована и вполне может конкурировать с традиционным способом выпаривания влаги в вакуум-выпарных установках.

Процесс замораживания и хранения молока в замороженном состоянии вызывает более сильные по сравнению с действием низких положительных температур повреждения белков и жировой дисперсии, которые не всегда удается полностью устранить.

Начальная *криоскопическая* температура, при которой начинает вымерзать вода, составляет для молока $-0,55^{\circ}\text{C}$, для молочной сыворотки — $-0,60...-0,72^{\circ}\text{C}$. *Этектическая* температура, соответствующая полному замерзанию влаги молока, равна $-55...-65^{\circ}\text{C}$.

Процесс замораживания молока происходит неравномерно — по мере вымораживания воды концентрация раствора повышается. Повышение концентрации раствора сопровождается снижением температуры замерзания.

При этом скорость замораживания влияет на скорость образования и размер кристаллов льда. При медленном замораживании формируются крупные кристаллы, при высокой скорости понижения температуры — мелкие.

В интервале температур от $-0,55^{\circ}\text{C}$ до $-3,5^{\circ}\text{C}$ в лед превращается основная часть свободной воды молока

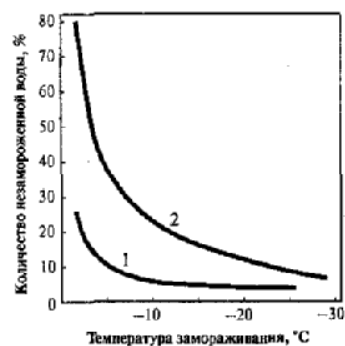


Рис. 5.3. Интенсивность вымораживания воды в молоке при разных температурах (по Мьюру):

1 — обезжиренное молоко (массовая доля сухих веществ 9,3%); 2 — сгущенное обезжиренное молоко (массовая доля сухих веществ 26...27%)

(80...85%). При температуре -10°C в молоке остается незамерзшей воды около 7%, при -20°C — 4,5%. Процесс льдообразования практически заканчивается при температуре -30°C (рис. 5.3). При этой температуре не замерзает лишь связанная вода, которая не вызывает денатурации и коагуляции белков. Опасность для белков представляет незамерзшая свободная вода, в которой будут концентрироваться соли и лактоза.

Таким образом, изменение состава и свойств молока под влиянием отрицательных температур зависит от температуры и скорости замораживания, а также от условий и сроков хранения продукта в замороженном состоянии.

Белки. Исследователи отмечают, что отрицательное действие низких температур на белки молока в большей степени проявляется во время хранения замороженного продукта, чем при проведении самого процесса замораживания.

Замораживание молока не вызывает заметной агрегации белков. Она происходит во время хранения замороженного молока, причем не сразу, а после определенного индукционного периода. В начальной стадии процесс агрегации белков обратим (при перемешивании и нагревании продукта осадок растворяется), при дальнейшем хранении наступает период прогрессирующей коагуляции и выпавший осадок теряет растворимость при нагревании.

Дестабилизирующее действие отрицательных температур на белки молока сводится к повреждению белковых молекул крупными кристаллами льда и снижению их заряда концентрированными растворами солей, которые также вызывают дегидратацию, денатурацию и затем агрегирование белков. Главную роль в дестабилизации белков играют соли кальция, которые могут образовывать мостики в процессе агрегирования казеиновых мицелл. Дестабилизации белков также способствуют смещение pH молока к их изоэлектрической точке (рис. 5.4) и кристаллизация лактозы.

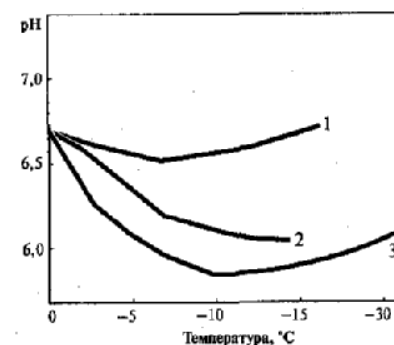


Рис. 5.4. Изменение pH молока при замораживании с различной скоростью (по Ван ден Бергу):

1 — быстрое замораживание; 2 — средняя скорость замораживания; 3 — медленное замораживание

По мнению многих ученых, при замораживании цельного и стуженного молока должна применяться высокая скорость процесса, которая обеспечивается низкими температурами — порядка -25°C и ниже. Низкие температуры способствуют образованию микрокристаллической ледовой структуры, обеспечивающей высокое качество замороженных продуктов. Быстрое замораживание особенно целесообразно применять при консервировании донорского женского молока для сохранения очень важных для ребенка иммуноглобулинов матери.

Стойкость компонентов замороженного молока в большой степени определяется температурой и продолжительностью хранения замороженного продукта. Большинство авторов склонны считать оптимальной температурой хранения замороженного молока -18°C или несколько ниже ($-20\ldots-25^{\circ}\text{C}$). При этих температурах продукт сохраняет свои свойства в течение 3 мес и более. Одним из способов повышения устойчивости белков при замораживании является снижение в молоке содержания растворимого кальция и лактозы. Их можно удалить химическим путем (внесением фосфатов, фермента β -галактозидазы), а также с помощью физических методов (использование электродиализа и мембранной обработки).

Липиды. Молочный жир во время замораживания и хранения молока при отрицательных температурах менее подвержен изменениям по сравнению с белками. Определяющими факторами устойчивости жира являются скорость замораживания и температура хранения замороженного продукта.

Медленное замораживание молока при высоких температурах ($-5\ldots-12^{\circ}\text{C}$) может вызвать дестабилизацию жировой дисперсии. В процессе охлаждения жировые шарики отвердевают и приобретают угловатую форму, свойства оболочечного вещества изменяются под влиянием незамороженной части плазмы — происходит денатурация белков оболочек и десорбция липазы, ксантиноксидазы и других ферментов. В результате этих изменений нарушается целостность оболочек жировых шариков, то есть происходит частичная дестабилизация жировой фазы с выделением свободного жира. Свободный жир способен к быстрому окислению с образованием пороков вкуса продукта. Замороженное и оттаявшее молоко быстрее сбивается, при нагревании в нем появляются капли выделившегося жира, при хранении оно более склонно к липолизу.

Быстрое замораживание молока при низких температурах (ниже -22°C) предотвращает нарушение жировой дисперсии. Предварительное проведение гомогенизации молока и внесение антиоксидантов повышают стабильность жировой фазы. Температура хранения замороженного молока, обеспечивающая стабильность жира, должна быть не выше -18°C .

Соли, витамины и ферменты. При медленном замораживании молока происходит переход части растворимых солей кальция в нерастворимое состояние, более быстрое разрушение водорастворимых витаминов (особенно аскорбиновой кислоты) и повышение активности ферментов (липазы, ксантиноксидазы и др.) по сравнению с быстрым замораживанием.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Механические воздействия при транспортировании, центробежной очистке и бактофугировании молока, сепарировании, перекачивании, перемешивании и гомогенизации в основном сопровождаются изменениями степени дисперсности и стабильности жировой фазы. В зависимости от конструкций аппаратов и условий работы на них, а также от температуры и кислотности молока при его механической обработке, возможно дробление крупных шариков жира или, наоборот, агрегирование, скопление шариков и даже их слияние вследствие дестабилизации жировой эмульсии. При механической обработке может образовываться пена, снижающая устойчивость низкодисперсных фаз молока (жира и белков). Гомогенизация и мембранная обработка могут изменить структуру и свойства казеина и сывороточных белков. Химические и физические свойства молока изменяются незначительно — кислотность понижается на $0,5\ldots4^{\circ}\text{T}$ после центрифугирования и на $3\ldots4^{\circ}\text{T}$ — после бактофугирования, в результате гомогенизации понижается поверхностное натяжение и возрастает вязкость.

Липиды. Центробежная очистка не вызывает существенных изменений жира. Потери жира и изменение размеров шариков незначительны. Также незначительно изменяется жировая фаза при бактофугировании, совмещенном с пастеризацией молока. При этом потеря жира практически не происходит.

Степень обезжиривания при *сепарировании* повышается с увеличением температуры молока. Повышение температуры сепарирования обычно сопровождается дроблением шариков жира и вспениванием сливок. Образование пены способствует частичной дестабилизации шариков жира и белков. Вследствие выделения на поверхности шариков свободного жира происходит их слипание и образование комочков жира. Степень дестабилизации жира повышается с увеличением жирности сливок и проведением предварительного перекачивания и перемешивания молока.

Перекачивание молока вызывает изменение степени дисперсности жира — происходит диспергирование крупных шариков жира (диаметром 4...6 мкм и более) и увеличением числа средних. Степень диспергирования жира увеличивается с возрастанием гидростатического напора в линии нагнетания насоса. Большее диспергирующее действие на жировую фазу молока оказывают центробежные насосы, меньшее — насосы диафрагменного типа.

В результате механического воздействия на оболочки шариков жира в процессе перекачивания молока происходит частичная дестабилизация жира (при работе некоторых насосов молочный жир даже сбивается в комочки). Степень дестабилизации жировой эмульсии увеличивается с повышением напора в линии нагнетания насоса, жирности и кислотности молока, а также при подкачивании в молоко воздуха.

Перемешивание молока мешалками (при охлаждении до 5°C и хранении в емкостях) существенно не влияет на диспергирование и стабильность жировой фазы. Однако неоднократное перемешивание молока в процессе длительного хранения способствует переходу части фосфолипидов из оболочек жировых шариков в плазму (особенно активен их переход во время гомогенизации) и снижению стабильности жировой эмульсии. Так, содержание дестабилизированного жира в сыром молоке, поступающем на переработку, как правило, составляет 1,1...2,5% от общего содержания жира, в то время как в парном молоке его лишь 0,3...0,7% (данные ВНИМИ).

Гомогенизация молока и сливок, предназначенная для увеличения степени диспергирования жировой фазы, повышает стабильность жировой эмульсии молока и молочных продуктов, улучшает их консистенцию и вкус, а также способствует лучшей перевариваемости молочного жира организмом человека. В результате гомогенизации образуются однородные по величине (диаметром около 1 мкм) ша-

рики жира. Степень диспергирования жира зависит от температуры и давления гомогенизации.

В молоке после гомогенизации не происходит скоплений шариков жира и практически не наблюдается отстоя сливок. Однако в гомогенизированных сливках могут образовываться агрегаты и скопления шариков жира, что можно объяснить следующим образом. В процессе гомогенизации резко увеличивается общая площадь поверхности шариков жира и происходит изменение состава оболочки. Нативных компонентов недостаточно для того, чтобы покрыть

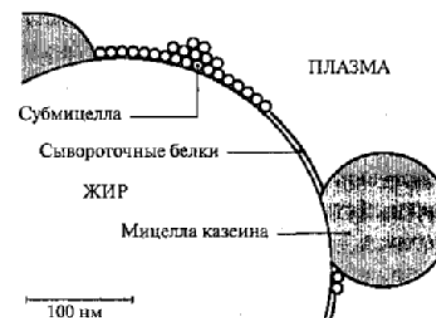


Рис. 5.5. Фрагмент новой оболочки жирового шарика, образующейся после проведения гомогенизации (по Вальстра и Джонкшену)

возросшую поверхность шариков жира. Поэтому дефицит оболочечного вещества компенсируется за счет адсорбирования белков молочной плазмы — казеина и сывороточных белков. Следовательно, в гомогенизированном молоке и сливках формируются новые оболочки шариков жира из нативных белковых компонентов, а также казеина и денатурированных сывороточных белков (рис. 5.5).

В молоке, характеризующемся низким содержанием жира, процесс адсорбции поверхностно-активных веществ плазмы происходит быстро, что приводит к восстановлению и даже повышению стабильности жировой эмульсии. Так, гомогенизация молока при давлении 10...15 МПа снижает количество дестабилизированного жира в молоке по сравнению с исходным в 1,5...2 раза (В. В. Вайткус и др.).

При гомогенизации сливок, особенно с повышенным содержанием жира, формирование новых оболочек шариков идет медленнее,

чем в молоке, и часть жира может остаться незащищенной. Для образования новых оболочек необходимо иметь в сливках отношение СОМО/жир выше 0,6...0,85. В сливках из дестабилизированных шариков жира выдавливается жидкий жир, с его помощью, а также при участии мицелл и субмицелл казеина, в процессе соударений шариков образуются агрегаты и скопления. Может происходить также слияние отдельных шариков с образованием вторичных шариков большего диаметра.

Белки, соли и ферменты. Общие потери азотистых веществ при центробежной очистке не превышают 2,5%. Также незначительны потери белков при бактофугировании и сепарировании. Попадание в молоко воздуха в процессе перекачивания может снизить стабильность частиц белка. Однако изменение степени диспергирования белков обычно незначительно и не отражается на способности молока к сычужному свертыванию.

Применяемая при выработке многих молочных продуктов гомогенизация наряду с воздействием на молочный жир оказывает влияние на белки и соли молока. Кроме того, могут меняться технологические свойства молока — продолжительность сычужного свертывания, структурно-механические и синергетические свойства сычужных и кислот-

Таблица 5.1. Перераспределение белков (и липидов) при гомогенизации молока, %

Компонент	До гомогенизации		После гомогенизации	
	оболочка жирового шарика	плазма молока	оболочка жирового шарика	плазма молока
Белок	3,4	96,6	8,0	92,0
Фосфолипиды	67,4	32,6	54,1	45,9
Холестерол	86,0	14,0	70,2	29,8
Кислая фосфатаза	72,7	27,3	36,9	63,1

ных сгустков, а также термоустойчивость гомогенизированных молочных эмульсий при последующей тепловой обработке.

При гомогенизации цельного молока (и сливок) на вновь образующейся поверхности жировых шариков адсорбируются белки молочной плазмы и их фрагменты. Об этом свидетельствуют данные Кинана с сотрудниками (табл. 5.1).

В процессе гомогенизации могут меняться форма и структура казеиновых мицелл. Последние приобретают неровные края, их поверх-

ность как бы разрыхляется, оголяются гидрофобные участки, при этом происходит как диспергирование, так и агрегирование частиц и т.д.

Вальстра (Walstra) с помощью оптического метода доказал, что во время гомогенизации обезжиренного молока при давлении свыше 10 МПа и температуре 35°C происходит разрушение крупных (размером 140 нм и выше) казеиновых мицелл и затем их самопроизвольное восстановление в течение 3 мин. По-видимому, сывороточные белки, имеющие размер около 20...40 нм, подвергаться диспергированию при гомогенизации не могут.

В цельном молоке мицеллы (преимущественно крупные) под действием гидромеханических сил разрушаются на фрагменты и субмицеллы. Такое разрушение вызывает нарушение соотношения между количеством гидрофобных и гидрофильных участков в частицах в пользу первых, то есть активирование фрагментов. Вследствие высокой поверхностной активности фрагменты могут либо соединяться друг с другом при столкновении, либо адсорбироваться вновь образовавшимися жировыми шариками. Следовательно, если в обезжиренном молоке после гомогенизации происходит единственный термодинамически выгодный процесс самопроизвольного восстановления разрушенных казеиновых мицелл, то в цельном молоке и сливках — два процесса. Здесь с процессом восстановления мицелл конкурирует другой (также термодинамически выгодный) процесс адсорбции жировыми шариками фрагментов мицелл при формировании ими новых оболочек (Т. Ф. Владыкина).

По-видимому, казеин предпочтительнее адсорбируется жировыми шариками, чем сывороточные белки. По мнению Вальстра, казеин покрывает около $\frac{3}{4}$ поверхности жировых шариков, а сывороточные белки — лишь $\frac{1}{4}$. Последние могут быть вовлечены на поверхность шариков после денатурации и комплексообразования с казеином, например при предварительной пастеризации молока или при высоких температурах гомогенизации.

Гомогенизация также оказывает значительное влияние на соли и ферменты молока. В процессе гомогенизации меняется солевой состав молока: в плазме молока увеличивается количество кальция в ионно-молекулярном состоянии, а часть коллоидного фосфата и цитрата кальция адсорбируется поверхностью шариков жира.

После гомогенизации часто наблюдается активация ферментов молока — ксантиноксидазы, липазы и др. Активация липазы в гомогенизированном молоке может сопровождаться образованием сво-

бодных жирных кислот, повышением титруемой кислотности и прогорканием молока.

Вызванное гомогенизацией изменение состава плазменных белков, формирование новых, принципиально отличающихся по составу и свойствам от старых, оболочек жировых шариков, а также изменение солевого баланса молока и повышение активности некоторых ферментов должны влиять на термоустойчивость, способность образовывать сгустки и другие технологические свойства гомогенизированных молочных эмульсий.

Выяснено, что после гомогенизации тепловая стабильность молочных эмульсий понижается, и тем значительно, чем выше содержание жира в эмульсии и давление гомогенизации.

Гомогенизация молочного сырья при выработке белковых молочных продуктов наряду с некоторым преимуществом — снижением продолжительности сычужного свертывания и потерь жира с сывороткой — обладает рядом недостатков. К ним следует отнести уменьшение прочности получаемых сычужных и кислотных сгустков, снижение скорости синерезиса, увеличение потерь белка при обработке сырного зерна и др. С целью улучшения структурно-механических и синеретических свойств белковых сгустков рекомендуется раздельная гомогенизация, а также модифицирование состава оболочек жировых шариков путем внесения в молоко казеината натрия.

Было принято считать, что *мембранные методы обработки* молока и сыворотки, используемые при производстве концентратов сывороточных белков, сыра, творога и других молочных продуктов, практически не оказывает влияния на структуру молочных белков. Однако позже выяснено, что ультрафильтрация молока при 54°C в течение 2 ч вызывает денатурацию 15...20% сывороточных белков и их ассоциацию с казеином. Особенно значительная денатурация сывороточных белков (до 75...90%) наблюдается при диафильтрации вследствие удаления из концентрата лактозы, обладающей защитными свойствами по отношению к белкам. Предполагают, что при ультрафильтрации происходит поверхностная денатурация белков на границе раздела фаз воздух—жидкость.

Установлено, что ультрафильтрация молока перед сычужным свертыванием при низкой и средней степени концентрирования (в 2...3 раза при выработке твердых сычужных сыров и в 3 раза и выше при производстве мягких сыров и творога) незначительно понижает скорость свертывания.

Вместе с тем ультрафильтрация при высоких факторах концентрирования (в пять и более раз), оказывает нежелательное влияние на структурно-механические и синеретические свойства образующихся сгустков и консистенцию сыра и творога. Кроме того, с повышением степени концентрирования молока возрастает количество казеина, не успевшего внедриться в структуру сычужного сгустка. Это способствует увеличению потерь белка с сывороткой.

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ И СВОЙСТВ МОЛОКА ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ

Способность белковой системы молока выдерживать высокие температуры является уникальным свойством и позволяет осуществлять такие операции, как *пастеризация*, *ультравысокотемпературная обработка* (УВТ-обработка) и *стерилизация*. Как известно, растворы казеина способны выдерживать нагревание без признаков коагуляции в течение 20...60 мин при 120...140°C.

Вместе с тем высокие температуры могут вызвать нежелательные физико-химические изменения белковой системы молока, углеводов, некоторых витаминов, приводящие к нарушению его коллоидной стабильности, снижению биологической ценности, ухудшению вкуса и запаха. Поэтому при всех видах тепловой обработки стремятся максимально сохранить исходные свойства молока, его пищевую и биологическую ценность.

Сывороточные белки. Сывороточные белки являются наиболее термолabileй частью белков молока — в процессе пастеризации и стерилизации они подвергаются сравнительно глубоким изменениям. Сначала происходит их денатурация, то есть конформационные изменения белковых молекул с нарушением третичной и вторичной структур, в результате которых компактно свернутая молекула превращается в беспорядочный клубок; далее наступает агрегация денатурированных частиц за счет взаимодействия SH-групп.

Денатурация большинства сывороточных белков молока начинается при сравнительно низких температурах нагревания — в интервале 62...78°C. Степень денатурации (и агрегации) белков зависит от температуры, продолжительности ее воздействия на молоко и pH раствора. Для различных режимов пастеризации, УВТ-обработки и стерилизации потеря растворимости сывороточных белков составляет (в %):

Пастеризация:

72...74°C, выдержка 15...20 с 9 (в том числе 3% β -Лг)

85°C 22...30

УВТ-обработка:

пароконтактный нагрев 40...60

косвенный нагрев 75...80

Стерилизация в бутылках 78...100

Из сывороточных белков наиболее термолabileны иммуноглобулины и сывороточный альбумин. β -Лактоглобулин и α -лактальбумин относятся к более термостабильным белкам. Так, денатурация β -лактоглобулина происходит при нагревании молока до 78°C, а α -лактальбумина — при 62°C и выше, правда оба белка характеризуются способностью к ренатурации, особенно — последний белок.

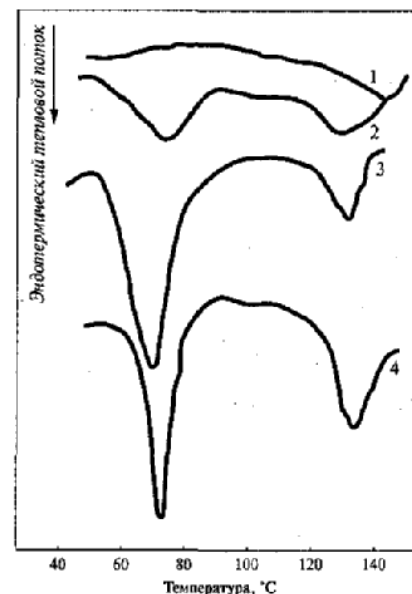
Практический интерес представляют тепловая денатурация и агрегация β -лактоглобулина и α -лактальбумина, а также их способность к восстановлению структуры.

Денатурация β -лактоглобулина. Тепловая денатурация β -лактоглобулина (β -Лг) протекает по общепринятой схеме: развертывание белковых молекул — агрегация денатурированного белка.

Тепловая денатурация β -Лг представляет собой четырехстадийный процесс. На первой стадии при повышении температуры молока до 40°C и выше происходит диссоциация димера β -лактоглобулина на два мономера. Дальнейшее повышение температуры (до 70°C и выше) на второй стадии сопровождается конформационными изменениями мономеров β -Лг: молекулы постепенно развертываются с освобождением SH-групп (остаток цистеина 121 или 119 полипептидной цепи, см. первичную структуру β -Лг на рис. 2.5 — с. 70). Присутствие одной тиольной группы на одну молекулу белка очень важно для последующих реакций, которые способствуют образованию агрегатов β -Лг и тем самым препятствуют повторному свертыванию полипептидных цепей. Третья стадия процесса тепловой денатурации β -Лг при температуре выше 75°C характеризуется образованием с помощью S—S-связей агрегатов белка небольшого размера. В течение четвертой стадии, скорость которой значительно ниже скорости третьей стадии, из небольших агрегатов образуются сравнительно крупные агрегаты.

Рис. 5.6. Кривые ДСК тепловой денатурации белков (по Виту):

1 — казеина; 2 — белков обезжиренного молока; 3 — белков подсырной сыворотки; 4 — β -лактоглобулина при pH 7



После нагревания при невысоких температурах (70...80°C) небольшая часть денатурированных (развернутых) молекул β -Лг сможет восстановить свою нативную структуру. Обратимость денатурации β -Лг, вероятно, зависит от температуры нагревания и продолжительности выдержки при ней.

При температуре выше 135°C происходит дестабилизация остаточной структуры β -Лг, то есть наблюдается полное необратимое развертывание полипептидных цепей белка (см. на рис. 5.6 наличие двух эндотермических минимумов на кривой ДСК — дифференциально-сканирующей калориметрии).

Денатурация и ренатурация α -лактальбумина. α -Лактальбумин (α -Ла) считается наиболее термостабильным белком молочной сыворотки, его полная коагуляция наблюдается лишь при температуре выше 100°C, однако температура денатурации белка составляет всего 62°C. Отмеченное противоречие объясняется высокой способностью денатурированного α -Ла к ренатурации. α -Ла является единственным сывороточным белком, который может быстро после теплового развертывания повторно свертываться. Обратимость денатурации α -Ла (при pH 6...7) составляет около 90%.

Как правило, глобулярные белки после термического развертывания молекул проявляют склонность к агрегации, препятствующей повторному свертыванию полипептидных цепей во время охлаждения. α -Ла такую способность приобретает после нагревания его растворов при температурах выше 100°C.

Высокая степень ренатурации термически денатурированного α -Ла объясняется, по мнению многих авторов, способностью белка

стабилизировать свою третичную структуру с помощью кальция. Как уже было отмечено в гл. 2, α -Ла является металлопротеидом, связывающим определенное количество Ca^{2+} , удаление которого сопровождается конформационным изменением структуры белка и значительно замедляет ренатурацию. По-видимому, при термическом разворачивании α -Ла теряет кальций, который в процессе охлаждения вновь присоединяется к белку и способствует восстановлению его третичной структуры.

Казеин. Как мы уже отмечали, казеин в отличие от обычных глобулярных белков обладает очень высокой термостабильностью. Столь высокая тепловая стабильность казеина объясняется специфической структурой белка (большое содержание пролина, отсутствие свободных сульфгидрильных групп и т.д.), которому уже в нативном состоянии присущи все признаки денатурации. Это подтверждается видом кривой ДСК (дифференциально-сканирующей калориметрии) денатурации белка, представленной на рис. 5.6, из которого видно, что казеин при нагревании до температуры 140°C не проявляет эндотермического теплового эффекта, характерного для процесса разворачивания структуры глобулярных белков.

Вместе с тем во время тепловой обработки, особенно при высоких температурах стерилизации, казеинаткальцийфосфатный комплекс претерпевает ряд физико-химических изменений, которые могут отрицательно влиять на технологические свойства и пищевую ценность молока. Так, могут происходить гидролиз пептидных связей, дефосфорилирование, дегидратация казеина, его комплексообразование с денатурированными сывороточными белками, лактозой и т.д. В результате этих процессов могут наступать дезинтеграция казеиновых мицелл или, наоборот, увеличение их размера, приводящие к ухудшению сычужной свертываемости молока, коагуляции белков во время хранения молочных продуктов и др.

Гидролиз казеина (в первую очередь к-казеина и в меньшей степени α_2 - и β -казеинов) при освобождении различных пептидов после воздействия на молоко высоких температур отмечает ряд авторов. Так, при $110\ldots 140^\circ\text{C}$ в результате гидролиза пептидных связей в к-казеине наблюдается освобождение гликомакропептидов. При этом снижается степень гидратации казеиновых мицелл. Как показали исследования, термически отщепляемые гликомакропептиды аналогичны гликомакропептидам, освобождаемым при действии на казеин сычужного фермента. Как изве-

стно, к-казеин играет важную роль в стабилизации казеиновых мицелл, в том числе и при термической обработке, поэтому гидролиз около 20% всего к-казеина может вызвать тепловую коагуляцию белков молока.

Тепловое дефосфорилирование казеина, то есть гидролиз фосфорноэфирных связей с удалением из β - и α_2 -казеинов части органического фосфора, может снизить суммарный отрицательный заряд казеиновых мицелл и вызвать электростатическое напряжение в системе. Дефосфорилирование казеина наступает при температурах выше 100°C . После дефосфорилирования ухудшается способность казеина связывать кальций, часть его уходит из казеинатов кальция, наступает дестабилизация мицелл, а также их полимеризация, то есть в итоге снижается термоустойчивость белков молока (Ю. Я. Свириденко и др.).

Большой практический интерес вызывает способность казеина (главным образом к-казеина, а возможно и α_2 -казеина) образовывать при нагревании комплексы с денатурированными сывороточными белками.

Образование комплексов начинается при сравнительно низких температурах ($80\ldots 95^\circ\text{C}$). Количество сывороточных белков (в основном β -лактоглобулина), присоединяющихся к казеину, зависит не столько от температуры, сколько от продолжительности тепловой обработки и может составлять 42...68%. Основным видом связи, способствующим образованию комплексов белков, считают дисульфидные мостики, однако не отрицается и участие других видов связей (гидрофобных и др.).

По-видимому, степень взаимодействия β -лактоглобулина с казеином, определяемая их количественным соотношением в молоке, температурой и рН обработки, влияет на размер казеиновых мицелл. Большинство исследователей отмечают повышение среднего размера казеиновых мицелл после тепловой обработки молока как вследствие агрегации, ассоциации казеина с денатурированным β -лактоглобулином, так и отложения на поверхности мицеллы коллоидного фосфата кальция. Вместе с тем некоторые авторы показывают, что в процессе тепловой обработки наряду с увеличением размера казеиновых мицелл происходит значительное повышение количества очень мелких частиц, свидетельствующее о дезинтеграции мицелл. Однако преобладает процесс агрегации частиц казеина и повышение вязкости молока.

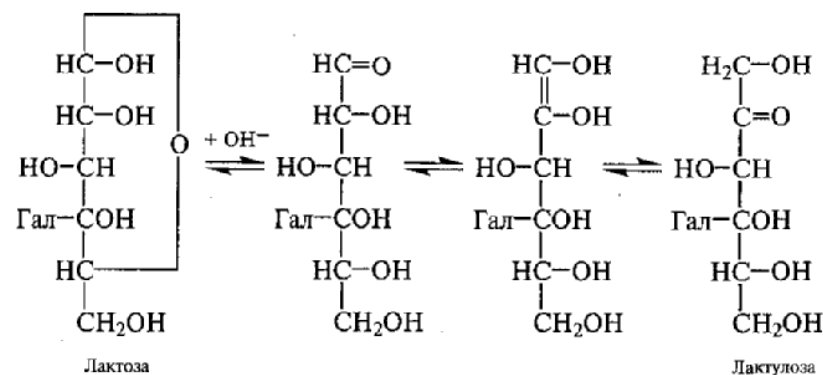
Вызванное тепловой обработкой изменение структуры и размера мицелл казеина влияет на технологические свойства молока, например на скорость получения сычужного сгустка. После пастеризации при температуре выше 80°C и УВТ-обработки при 135...150°C продолжительность сычужного свертывания молока увеличивается в несколько раз по сравнению с продолжительностью сычужного свертывания сырого молока (стерилизованное молоко практически теряет способность к сычужному свертыванию). Увеличение продолжительности свертывания молока объясняется (наряду с изменением солевого состава) комплексобразованием денатурированного β -лактоглобулина с κ -казеином, в результате чего ухудшается его атакуемость сычужным ферментом. Тепловая обработка также влияет на структурно-механические и синергетические свойства кислотного и кислотно-сычужного сгустков — плотность и интенсивность отделения сыворотки.

Как показывает практика, казеин не всегда обладает термоустойчивостью, иногда происходит его коагуляция при нагревании свежего молока до сравнительно низких температур (105°C и ниже), а также при ультравысокотемпературной (УВТ) обработке и стерилизации сгущенного молока. Механизм тепловой коагуляции молока сейчас изучен достаточно глубоко. Считают, что главную роль в агрегировании казеиновых мицелл играет кальций, то есть при нагревании происходит кальций-индуцированное осаждение казеина. По-видимому, в процессе нагревания кальций осаждается на поверхности мицелл и вызывает их агрегацию. Дополнительное агрегирующее действие на казеин могут оказывать взаимодействующие с ним денатурированный β -лактоглобулин и продукты реакции Майяра.

Лактоза. В процессе высокотемпературной пастеризации молока и особенно при стерилизации происходит изомеризация лактозы (образование лактулозы) и ее взаимодействие с аминокетонами белков (реакция меланоидинообразования).

Изомеризация лактозы происходит путем перемещения в глюкозном остатке водорода от второго углеродного атома к первому (так называемая *перегруппировка* Амадори). В результате лактоза переходит в *лактулозу**, представляющую собой 4-О-(β -D-галактопиранозидо)-D-фруктофуранозу:

* Также образуется небольшое количество другого изомера лактозы — эпилактозы, или манно-лактозы.



В молоке лактулоза находится в двух формах — свободной и ковалентно связанной с аминокетонами белков молока, как лактулозолизин (в сыром молоке она не обнаружена). Образование лактулозы зависит от температуры, продолжительности тепловой обработки и pH молока. Ее содержание в пастеризованном молоке незначительно, но повышается при УВТ-обработке (7...75 мг/100 см³) и стерилизации молока в упаковке (75...135 мг/100 см³). В ряде стран содержание лактулозы в молоке используют в качестве индикатора тепловой обработки. Сгущенное молоко с сахаром содержит 220...740 мг/100 г лактулозы, а сухое молоко — 122...328 мг/100 г и выше (В. П. Шидловская).

Взаимодействие лактозы с аминокетонами белков (главным образом с κ -казеином) происходит в процессе длительной высокотемпературной обработки молока. Конечным продуктом взаимодействия являются коричневые пигменты — *меланоидины*. Реакция меланоидинообразования (*сахароаминовая реакция, неферментативное потемнение, реакция Майяра, или Мейллара*) является одним из наиболее распространенных процессов, происходящих при тепловой обработке пищевых продуктов (молока, хлеба, мяса, фруктов и пр.). Образование темноокрашенных меланоидинов происходит в результате целого ряда окислительно-восстановительных реакций между соединениями, содержащими свободные карбонильные и аминные группы. В качестве карбонильных соединений в пищевых продуктах могут быть углеводы и продукты окисления жиров. Наиболее активны пентозы (ксилоза и арабиноза), затем гексозы (глюкоза, галактоза, фруктоза) и, наконец, дисахарид лактоза. Источником аминокетонных групп служат

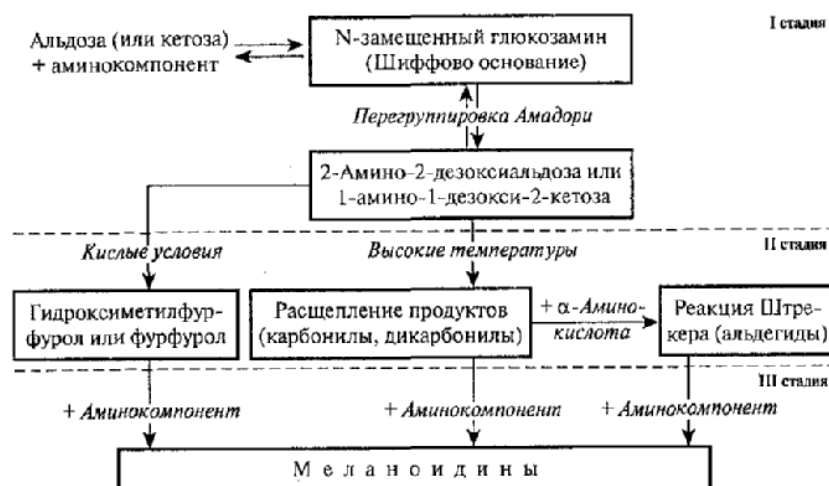


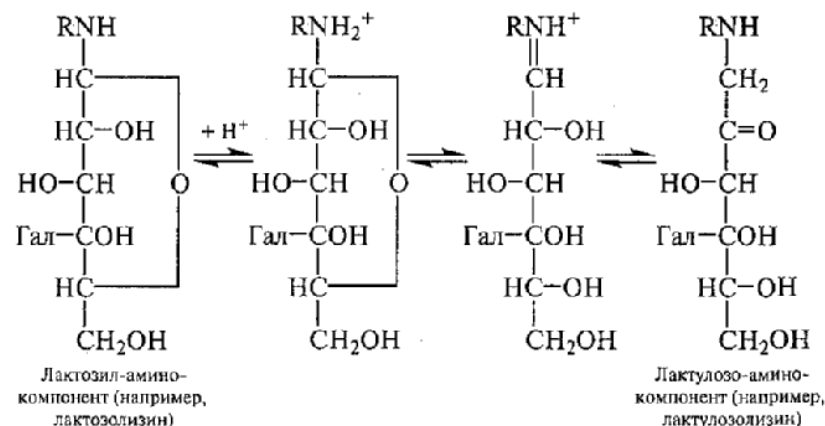
Рис. 5.7. Образование меланоидинов

аминокислоты (лизин, аргинин, гистидин, глицин и др.), белки, пептиды и др.

Современная схема образования меланоидиновых пигментов в молоке и молочных продуктах дана (по данным различных авторов) на рис. 5.7.

Из рис. 5.7 видно, что процесс меланоидинообразования в молоке идет в три стадии. На первой и второй стадиях происходит взаимодействие сахаров и аминокомпонентов с образованием реакционноспособных карбонильных соединений. При этом аминокислоты выполняют роль катализатора. На третьей стадии промежуточные карбонильные соединения взаимодействуют с аминокомпонентами, в результате чего образуются циклические азотсодержащие окрашенные продукты — меланоидины.

К настоящему времени прохождение первой стадии реакции меланоидинообразования в молоке изучено подробно. Вначале дисахарид лактоза (альдегидная группа ее глюкозного компонента) взаимодействует со свободными аминогруппами, преимущественно с ϵ - NH_2 -группой лизина. В результате реакции образуется N-гликозид — лактозозилин (Шиффово основание). Затем происходит перегруппировка Амадори и образование лактулозозилина. Последний распадается на фруктозозилин и галактозу (или ее изомер тагатозу).



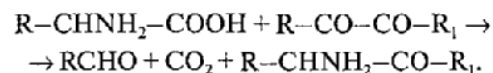
Фруктозозилин был идентифицирован в молоке и молочных консервах после проведения высокотемпературной тепловой обработки. Часть образовавшегося фруктозозилина на второй стадии вовлекается в дальнейшие реакции. Из его сахарного компонента образуются разнообразные карбонильные, дикарбонильные и другие соединения.

К промежуточным продуктам реакции Майяра относятся альдегиды и кетоны (ацетальдегид, глицеральдегид, бензальдегид, фурфурол, гидроксиметилфурфурол, ацетон, ацетоин, диацетил, мальтол и др.), кислоты (пировиноградная, леволиновая, уксусная, муравьиная, молочная), лактоны и др. Большинство из них обнаружено в пастеризованном и стерилизованном молоке (а также в сгущенном и сухом молоке), некоторые обладают выраженным вкусом и запахом и могут положительно или отрицательно влиять на вкус молочных продуктов.

Третья стадия меланоидинообразования до конца еще не расшифрована. Известно, что она включает реакции полимеризации и конденсации карбонильных соединений при участии аминокомпонентов. В результате образуется смесь азотсодержащих циклических соединений типа производных пиразина, пиррола, пиридина и др. Циклические полимеры имеют различную молекулярную массу (1000...5000), нерастворимы в воде, окрашены в коричневый цвет.

Азотсодержащие циклические соединения могут образоваться также из продуктов известной реакции термического разложения аминокислот — реакции Штрекера. Разрушение аминокислот происходит в присутствии дикарбонильных соединений. Ими могут быть и промежуточные продукты реакции Майяра. В результате

одновременного декарбоксилирования и переаминирования аминокислота превращается в альдегид, а дикарбонильное соединение — в аминокетон:

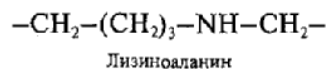
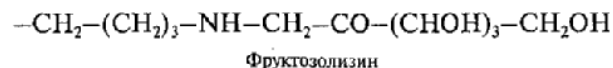


Образующиеся из аминокислот альдегиды (ацетальдегид, пропионовый, изовалериановый, изомасляный и др.) принимают участие в формировании запаха продукта, а также взаимодействуют с аминокислотным компонентом. Аминокетоны, конденсируясь, могут переходить в гетероциклические азотистые соединения (возможно, пиразины).

Вследствие образования меланоидинов меняются вкус и цвет молока и молочных продуктов. Интенсивность окраски молока зависит от температуры и продолжительности нагревания. Она усиливается при температуре 100...140°C, pH 3...10 и имеет максимальное значение при активности воды a_w в продукте равной 0,75 (В. П. Шидловская, Л. В. Чекулаева и др.).

Образование меланоидинов продолжается при хранении УВТ-молока и стерилизованного молока (а также сгущенного молока с сахаром и сухого молока).

Таким образом, мы выяснили, что на первой и последующих стадиях реакции Майяра происходит блокирование некоторых аминокислот белков молока, особенно реакционноспособного лизина. Основная часть заблокированного лизина представлена фруктозолизином, который не расщепляется пищеварительными ферментами и не усваивается организмом человека, то есть во время тепловой обработки имеет место снижение биологической ценности молочных продуктов. Незначительную часть потерь лизина в молочных продуктах может составлять лизиноаланин, который образуется при взаимодействии лизина с дигидроаланином во время стерилизации молока и который, вероятно, обладает токсичностью.



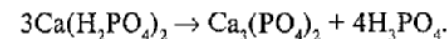
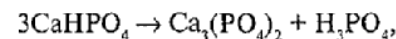
По-видимому, небольшие потери лизина могут происходить при термическом распаде по Штреккеру.

Общие потери лизина (в %) при различных видах тепловой обработки молока представлены ниже:

Пастеризация молока	0,6...2,7
УВТ-обработка:	
прямой нагрев	0,4...4,3
косвенный нагрев	0,8...8,5
Стерилизация молока в упаковке	3,3...20
Сгущение	7,5...20
Сушка молока	
распылительная	2...15
контактная	20...75

Относительно неустойчивы к тепловым воздействиям и серосодержащие аминокислоты — метионин и цистеин (цистин). В результате некоторых видов тепловой обработки они также становятся частично недоступными для переваривания пищеварительными ферментами.

Соли. В процессе тепловой обработки молока изменяется в первую очередь состав солей кальция. Эти изменения могут иметь необратимый характер. В плазме молока нарушается соотношение форм фосфатов кальция: часть гидрофосфатов и дигидрофосфатов кальция, находящихся в растворенном состоянии, переходит в плохо растворимый фосфат кальция:



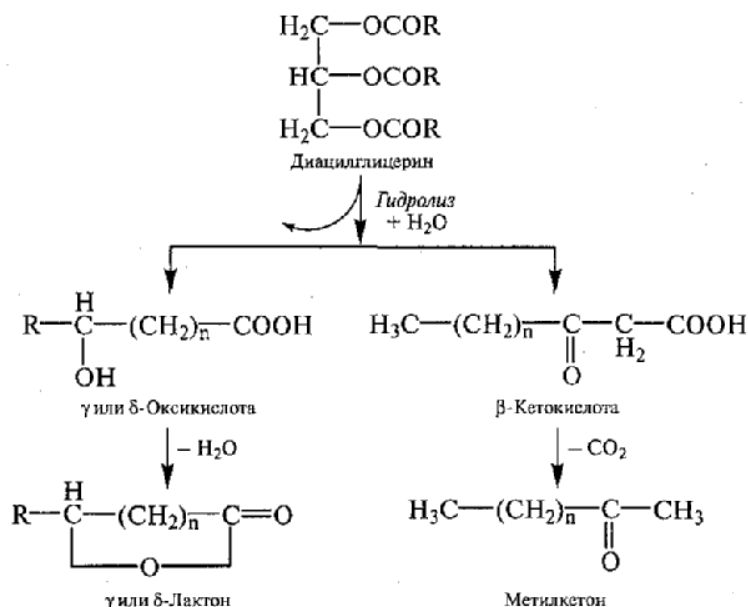
Образовавшийся фосфат кальция агрегирует и осаждается на мицеллах казеина. При этом происходит необратимая минерализация казеинаткальцийфосфатного комплекса, что приводит к нарушению структуры мицелл и снижению термоустойчивости молока. Часть фосфата кальция выпадает на поверхности теплообменных аппаратов, образуя вместе с денатурированными сывороточными белками отложения — так называемый *молочный камень* и молочный пригар.

Таким образом, в результате пастеризации, УВТ-обработки и стерилизации в молоке снижается количество растворенного кальция (на 11...50%), что ухудшает способность молока к сычужному свертыванию. Поэтому при выработке творога и сыра в пастеризованное

молоко вносят для восстановления солевого баланса растворимые соли кальция в виде CaCl_2 .

Липиды. Тепловая обработка не влияет существенно на жир молока. При пастеризации триацилглицерины молочного жира химически почти не изменяются. Длительная выдержка при высоких температурах и стерилизация молока приводят к незначительному гидролизу триацилглицеринов и изменению их жирнокислотного состава. При этом увеличивается количество в молоке диацилглицеринов (1,2- и 1,3-форм) и снижается на 2...3% содержание в триацилглицеринах ненасыщенных жирных кислот (вследствие их перехода при разрушении двойных связей в насыщенные и частичного окисления в альдегиды и кетоны). При длительном хранении стерилизованного молока происходит дальнейший гидролиз триацилглицеринов и окисление ненасыщенных жирных кислот с накоплением разнообразных альдегидов и кетонов.

В процессе высокотемпературной тепловой обработки молока и сливок также происходит образование лактонов и метилкетонов из соответствующих освободившихся окси- и кетокислот по схеме:



При тепловой обработке молока подвергаются изменениям оболочки шариков жира. Даже при низких температурах нагревания наблю-

дается переход белков и фосфолипидов с поверхности шариков жира в плазму молока. При пастеризации дисперсность жира повышается, изменяется состав оболочек — нарушенные нативные оболочки шариков жира быстро восстанавливаются за счет адсорбции казеина и сывороточных белков молочной плазмы. Поэтому степень дестабилизации жира при пастеризации весьма незначительна. Однако в результате денатурации белковых компонентов оболочек шарики жира теряют способность склеиваться и отстой сливок замедляется.

При стерилизации молока происходит более сильная денатурация белков оболочек шариков жира и нарушение целостности некоторых оболочек, в результате чего часть шариков жира может коалесцировать с образованием более крупных шариков и вытапливанием жира.

Витамины и ферменты. Тепловая обработка в той или иной степени приводит к потерям *витаминов*. Они зависят от температуры нагревания и продолжительности выдержки. Наибольшие потери витаминов происходят при стерилизации молока в упаковке. УВТ-обработка способствует большему сохранению витаминов.

Незначительным разрушениям при тепловой обработке подвергается витамин А и его провитамин — каротин (пастеризация и стерилизация разрушают его на 10...16%, УВТ-обработка — не более 7%). Практически не снижается при пастеризации количество рибофлавина. Более значительны при всех видах тепловой обработки потери аскорбиновой кислоты — они составляют 10...30%.

При хранении пастеризованного и стерилизованного молока наблюдается дальнейшее снижение содержания витаминов. Так, хранение пастеризованного молока при различных температурах, особенно на свету, может вызывать потери аскорбиновой кислоты на 18...64%, витамина А — на 24%, рибофлавина — на 45% и т.д. Поскольку свет особенно сильно разрушает аскорбиновую кислоту, для ее сохранения рекомендуется витаминизированное молоко хранить в бумажных пакетах или в бутылках из темного стекла.

При тепловой обработке инактивируется большая часть нативных и бактериальных *ферментов* молока. Наиболее чувствительны к нагреванию амилаза, щелочная фосфатаза, каталаза и нативная липаза. Они инактивируются при нагревании до 75...80°C. Сравнительно устойчивы к нагреванию кислая фосфатаза, ксантиноксидаза, плазмин, пероксидаза, бактериальные липазы и протеазы. Пероксидаза теряет свою активность при нагревании молока до температуры выше 80°C, остальные термостабильные ферменты — при температуре выше 85...90°C.

При пастеризации и УВТ-обработке возможны случаи неполного анактирования термостабильных ферментов молока. Ферменты, сохранившие свою активность, могут вызывать в молоке и молочных продуктах нежелательные биохимические процессы, в результате которых ухудшается вкус, снижаются качество и пищевая ценность продуктов. Наибольшую опасность представляют липазы и протеазы бактериального происхождения: липазы способствуют прогорканию молочных продуктов, протеазы могут вызывать свертывание УВТ-молока.

Некоторые ферменты молока (фосфатаза, липаза, пероксидаза, ксантиноксидаза и др.) обладают свойствами *реактивации* — самопроизвольной регенерации их активности, утраченной вследствие тепловой обработки и восстановленной в процессе хранения молочных продуктов. Случаи реактивации ферментов, например фосфатазы, наблюдаются в основном после кратковременной высокотемпературной обработки высокожирного сырья.

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛОКА ПРИ СГУЩЕНИИ И СУШКЕ

В предыдущем разделе мы довольно подробно рассмотрели факторы, вызывающие изменение структуры и свойств сывороточных белков, казеина, лактозы и других компонентов молока при пастеризации и стерилизации. Вместе с тем изменения белкового, углеводного, липидного, а также солевого и витаминного состава, начавшиеся при предварительной тепловой обработке сырья, продолжают во время сгущения, сушки, а также хранения молочных консервов.

Белки и соли. В процессе сгущения дестабилизирующее и агрегирующее действие сравнительно высоких температур на белки молока (казеинаткальцийфосфатный комплекс казеина и сывороточные белки) при постоянно возрастающей концентрации белковой фазы явно прогрессирует. О взаимодействии сблизившихся белковых частиц во время сгущения свидетельствует очень быстрое скачкообразное повышение вязкости молока.

Как известно, оптимальная вязкость сгущенного молока с сахаром должна быть в пределах $3...5 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (Л. В. Чекулаева и др.). Однако низкие показатели вязкости продукта приводят в процессе хранения к отстаиванию белково-жирового слоя, гидролизу жира и появлению прогорклого вкуса (а также образованию осадка лактозы).

В процессе сгущения и сушки молока увеличиваются молекулярная масса и средний диаметр казеиновых частиц, то есть снижается

дисперсность казеина. Заметное увеличение молекулярной массы частиц казеина начинается лишь при сгущении молочной смеси до содержания сухих веществ свыше 25%. Так, при 30%-ной концентрации сухих веществ молекулярная масса частиц увеличивается более чем в 4 раза, а при концентрации 42% — в 7 раз. По данным Н. С. Панасенкова с сотрудниками, при повышении концентрации сухих веществ в сгущенном молоке с 27,5 до 59,5% размер белковых частиц увеличивается с 155 до 306,4 нм, в сухом восстановленном — с 184,5 до 328,2 нм, то есть по сравнению с исходным молоком дисперсность частиц после сгущения и сушки в среднем понижается в 2,3 и 2,5 раза. Полученные ими микрофотографии белковых частиц исходного сгущенного и сухого восстановленного молока показывают следующее. В сгущенном молоке содержатся агрегаты казеиновых мицелл неправильной формы, соединенные в виде цепочек, сухое восстановленное молоко содержит агрегаты разнообразной формы, состоящие из большого количества белковых частиц и их фрагментов.

Микрофотографии белковых частиц сухого восстановленного молока свидетельствуют о том, что предварительная обработка и сушка молока вызывают незначительные изменения структуры казеиновых мицелл. При восстановлении сухого молока казеиновые мицеллы сохраняются, наблюдается лишь более плотная по сравнению с исходным молоком упаковка мицелл.

Следовательно, во время сгущения молока происходит денатурация сывороточных белков и взаимодействие казеиновых мицелл с солями кальция, приводящее к образованию структурированной (конденсационной) системы. По-видимому, длительное нагревание вызывает изменение заряда и степени гидратации белковых молекул, а также освобождение на их поверхности активных участков, способных к взаимодействию. Снижению заряда и дегидратации казеиновых мицелл также способствуют понижение pH молока и повышение концентрации солей кальция в процессе сгущения. Так, по данным Ю. А. Заварина и Л. В. Чекулаевой, pH молока понижается с 6,6 до 6,3 и далее до 6,06 в готовом продукте, то есть система приближается к изоэлектрическому состоянию казеина. Как известно, ионы кальция ускоряют агрегирование казеиновых мицелл за счет снижения их заряда и образования межмолекулярных связей. Концентрация ионов кальция во время сгущения молока повышается, но ее увеличение идет значительно медленнее, чем повышение общего количества сухих веществ.

Можно предполагать, что агрегированию казеиновых мицелл способствуют и сывороточные белки, степень денатурации которых в процессе сгущения увеличивается.

Основные методы предупреждения коагуляции казеина во время сгущения молока и последующей стерилизации сгущенного молока сводятся к снижению в молочной смеси избыточного количества ионизированного кальция с помощью внесения солей-стабилизаторов в виде цитратов и фосфатов калия или натрия. К другим методам повышения тепловой стойкости молока относятся удаление путем центробежной очистки образовавшихся при предварительном нагревании молока до 75°C неустойчивых белковых агрегатов и коллоидного фосфата кальция, а также высокотемпературная пастеризация смеси перед сгущением при 115...130°C (с целью образования комплексов между казеином и β -Лг).

Исследование влияния сгущения на сыропригодность молока показало, что процессы структурирования казеиновых мицелл, проходящие во время сгущения молока, в значительной степени действуют на формирование сычужных сгустков. Использование сгущенного молока сразу после его получения сокращает продолжительность сычужного свертывания и упрочнения сгустков. После хранения сгущенного молока снижается скорость сычужного свертывания и ухудшаются структурно-механические свойства получаемых сгустков.

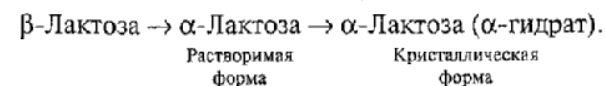
Лактоза. Как мы уже отмечали, при высоких температурах обработки молока происходит сахароаминная реакция, или реакция Майяра. Следовательно, потемнение сгущенных молочных консервов и сухого молока является следствием именно этой реакции. Взаимодействие лактозы, белков и свободных аминокислот начинается в процессе сгущения молока и продолжается при хранении продуктов. Потемнению сгущенного молока с сахаром может способствовать использование сахарозы с высоким содержанием инвертного сахара (0,7...1%), так как глюкоза и фруктоза особенно активно вступают в реакцию Майяра, а также повышение содержания влаги и хранение продукта при высоких температурах. Например, хранение продукта при 30°C вызывает изменение цвета от светло-кремового до темного бурого через 3...4 мес и через 2 мес — при 40°C, при этом появляется посторонний привкус карамели. Потемнению сухого молока способствуют длительная выдержка сгущенного молока перед сушкой и повышение активности воды в продукте a_w до величины 0,6...0,7.

К последствиям данной реакции также относится снижение биологической ценности продуктов, так как в результате реакции «бло-

кируется» особенно дефицитная аминокислота — лизин. Потери доступного лизина при производстве сгущенного молока составляют 20% и при выработке сухого молока — около 15%. Необходимо отметить, что при сгущении и сушке могут необратимо изменяться не только лизин, но и другие важные аминокислоты — метионин и цистин.

По-видимому, некоторые продукты реакции Майяра могут образовывать перекрестные связи между полипептидными цепями белка, то есть вызывать полимеризацию казеина и затем загустевание сгущенных и сгущенных стерилизованных консервов. Правда, повышение вязкости продуктов может произойти вследствие образования экзополисахаридов осмофильными микроорганизмами, а также распада белков под действием выдержавших высокотемпературную обработку нативных и бактериальных протеаз, например, плазмина.

Известно, что в процессе сгущения молока увеличивается концентрация лактозы, ее раствор переходит в состояние, близкое к насыщенному. Последующее охлаждение сгущенного молока приводит к выпадению части лактозы в виде кристаллов. В первую очередь кристаллизуется α -форма, как менее растворимая. Выпадение α -формы нарушает равновесие между двумя формами, и часть β -формы переходит в α -форму. Продолжающийся процесс кристаллизации лактозы приводит к дальнейшему переходу β -формы в α -форму и т.д.:



Консистенция сгущенного молока с сахаром определяется размерами и количеством образовавшихся при охлаждении и хранении продукта кристаллов молочного сахара. Для обеспечения хорошей консистенции продукта необходимо стремиться к массовому образованию мелких кристаллов лактозы размером до 10 мкм. Недостаточно полная кристаллизация лактозы может привести к ее кристаллизации во время хранения продукта. При этом образуются крупные кристаллы размером 20...25 мкм, обуславливающие мучнистую и песчаную консистенцию сгущенного молока с сахаром.

В процессе сушки небольшая часть лактозы кристаллизуется, но основная масса переходит в аморфное состояние. В аморфной лактозе преобладает β -форма, которая при дальнейшем процессе кристаллизации переходит в α -гидратную форму. Аморфное состояние лактозы обуславливает высокую гигроскопичность сухих молочных продуктов. Кристаллизация лактозы во время хранения сухого молока ухудшает его свойства.

Липиды. Во время сгущения происходит диспергирование жировой фазы молока с увеличением количества мелких шариков жира диаметром менее 2 мкм. Однако при увеличении продолжительности сгущения наблюдается их укрупнение и частичная дестабилизация жировой эмульсии.

При сгущении и сушке происходит частичный гидролиз триацилглицеринов молочного жира и уменьшение в их составе количества ненасыщенных жирных кислот. При этом выделяются летучие кислоты, образуются лактоны, карбонильные соединения, участвующие в формировании собственного пастеризованному молоку вкуса и аромата продуктов.

В процессах распыления сгущенного молока и сушки происходит, как правило, дробление шариков жира. Но изменение дисперсности жира во многом зависит от температуры воздуха, подаваемого в сушилку. Вместе с тем при сушке может увеличиться количество свободного жира, который подвержен окислению, что приводит к снижению стойкости продукта при хранении. Ускорению реакции окисления способствует наличие в продукте следов тяжелых металлов. Для предупреждения окислительной порчи в продукты можно вносить антиоксиданты — кверцетин, эфиры галловой кислоты и др. (см. гл. 6).

Витамины. При сгущении и сушке снижается количество витаминов. Так, содержание витамина А и каротина уменьшается на 20%, количество витамина Е — на 6%; рибофлавина — менее чем на 20%; витамина В₁₂ — на 40...70%; пиридоксина — на 40% и выше. При сгущении молока содержание аскорбиновой кислоты снижается на 17...26%, а при последующем высушивании потери витамина достигают 60%.

Контрольные вопросы

1. Как влияет длительное хранение при низких температурах на белки молока?
2. Расскажите о причинах развития липолиза в охлажденном молоке.
3. Какое влияние оказывает процесс замораживания на белки и соли молока?
4. Перечислите изменения составных частей молока при механической обработке.
5. Как меняются свойства сывороточных белков и казеина при тепловой обработке молока?
6. Расскажите об образовании меланоидинов при высокотемпературной пастеризации и стерилизации молока?
7. Какое влияние оказывают сгущение и сушка на белки и лактозу молока?

ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ МОЛОКА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

При получении, а также во время хранения и переработки в молоко и молочные продукты попадают различные микроорганизмы, для развития которых имеются благоприятные условия. Кроме того, при производстве многих молочных продуктов в молоко (или сливки) вносят специально подобранные штаммы молочнокислых, пропионовокислых бактерий, бифидобактерий, дрожжей и плесеней, а также ферментные препараты. В результате жизнедеятельности микроорганизмов происходит глубокий распад молочнокислого сахара, липидов и белков молока с образованием многочисленных химических соединений. Вместе с тем, ферменты микробного происхождения и нативные ферменты молока катализируют разнообразные химические реакции, протекающие в процессе хранения молочных продуктов. Ферментативные реакции часто являются причиной порчи (пороков) молочных продуктов.

Изучение биохимических свойств микроорганизмов, входящих в состав заквасок и ферментных препаратов, позволяет лучше использовать их при формировании консистенции, вкуса и аромата продуктов, интенсифицировать технологический процесс, повысить биологическую ценность и качество молочных продуктов. Кроме того, знание химических изменений, происходящих в сырье и готовых продуктах при развитии в них посторонней технической вредной и патогенной микрофлоры, позволяет успешнее вести борьбу с возбудителями пороков молочных продуктов и пищевых отравлений, а также предупредить их возникновение. Ниже рассматриваются биохимические и химические изменения основных составных частей молока, происходящие при выработке и хранении молочных продуктов.

БРОЖЕНИЕ МОЛОЧНОГО САХАРА

В основе изготовления целого ряда молочных продуктов лежат процессы глубокого распада молочного сахара под действием микроорганизмов, называемые *брожением*. Вместе с тем процессы брожения сахара могут быть причиной порчи молочных продуктов (излишняя кислотность, вспучивание творога, сметаны, сыра и т.д.). Существует несколько типов брожения лактозы, различающихся составом конечных продуктов.

Начальным этапом почти всех типов брожения является расщепление молочного сахара на глюкозу и галактозу под влиянием фермента лактазы (β -галактозидазы). Далее брожению подвергается глюкоза. Галактоза не сбраживается или ферментируется слабо, обычно при участии уридиндифосфатглюкозы она переходит в глюкозо-1-фосфат (который после изомеризации в глюкозо-6-фосфат включается в схему превращения глюкозы):



Некоторые микроорганизмы могут сбраживать непосредственно лактозу, переводя ее в фосфорные эфиры.

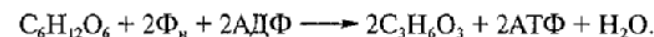
Все типы брожения до образования пировиноградной кислоты идут с получением одних и тех же промежуточных продуктов и по одному и тому же пути — пути Эмблена-Мейергофа-Парнаса. Дальнейшие превращения пировиноградной кислоты могут идти в разных направлениях, которые будут определяться специфическими особенностями данного микроорганизма и условиями среды. Конечными продуктами брожения могут быть молочная, уксусная, пропионовая, масляная кислоты, спирты, ароматические вещества, диоксид углерода и другие соединения. Всем истинным процессам брожения свойственно общее правило: восстановленная на первой стадии форма НАД (за счет окис-

ления 3-фосфоглицеринового альдегида) снова окисляется на второй стадии, передавая водород любому акцептору. Это может быть пировиноградная кислота, ацетилфосфат, ацетальдегид, диацетил, ацетонин и т.д. Таким образом, наблюдается сопряжение стадий окисления и восстановления с точным соблюдением эквивалентности.

Молочнокислое и другие виды брожения

Мы рассмотрим молочнокислое, спиртовое, пропионовокислое и маслянокислое брожения глюкозы (и молочной кислоты). Первые три вида брожения имеют важное значение при производстве кисломолочных напитков и твердых сыров. Вместе с тем маслянокислое брожение является причиной возникновения пороков (порчи) многих молочных продуктов и особенно сыров, вызывая получение неправильного рисунка и позднее вспучивание продукта.

Молочнокислое брожение. Молочнокислое брожение глюкозы является основным процессом при изготовлении заквасок, сыра и кисломолочных продуктов, а молочнокислые бактерии — наиболее важной группой микроорганизмов для молочной промышленности. Процесс молочнокислого брожения каждой гексозы молочного сахара выражается суммарным уравнением



Наряду с молочной кислотой могут образовываться и побочные продукты брожения.

Молочнокислые бактерии по характеру продуктов сбраживания глюкозы относят к *гомоферментативным* или *гетероферментативным*. Гомоферментативные бактерии, как показывает их название, образуют главным образом молочную кислоту (более 90%) и лишь незначительное количество побочных продуктов. Гетероферментативные бактерии около 50% глюкозы превращают в молочную кислоту, а остальное количество — в этанол, уксусную кислоту и CO_2 . Однако провести резкую границу между гомо- и гетероферментативными молочнокислыми бактериями по образующимся продуктам брожения иногда бывает трудно. Так, отмечены факты образования отдельными штаммами гомоферментативных молочнокислых бактерий (*Str. thermophilus* и др.) от 8 до 30% побочных продуктов, а гетероферментативные бактерии под воздействием ряда факторов могут вести себя как гомоферментативные.

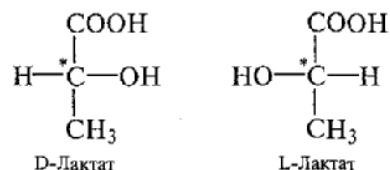
Более характерным признаком при делении молочнокислых бактерий на группы является путь сбраживания глюкозы (Е. И. Квасников и О. А. Нестеренко, П. П. Степаненко). Гомоферментативные бактерии (молочнокислые стрептококки *Lac. lactis*, *Lac. cremoris*, *Lac. diacetylactis* и др., термофильные и мезофильные молочнокислые палочки *Lbm. bulgaricum*, *Lbm. acidophilum*, *Lbm. casei subsp. rhamnosus* и др.) сбраживают глюкозу по гликолитическому пути Эмбдена-Мейергофа-Парнаса), гетероферментативные (*Leu. cremoris*, *Leu. dextranicum*, *Leu. mesenteroides*, *Lbm. brevis*) — пентозофосфатным путем (а бифидобактерии — фруктозофосфатным путем).

Гомоферментативное молочнокислое брожение. Механизм гомоферментативного молочнокислого брожения глюкозы к настоящему времени изучен подробно и представлен на рис. 6.1. Превращение глюкозы в пировиноградную кислоту в результате ряда последовательных реакций происходит при участии десяти ферментов.

В заключительной реакции пировиноградная кислота восстанавливается до молочной кислоты под действием фермента лактатдегидрогеназы. Роль восстановителя при этом играет $\text{НАД} \cdot \text{H}_2$, образовавшийся в реакции окисления 3-фосфоглицеринового альдегида.

Следовательно, при гомоферментативном молочнокислом брожении из 1 моля глюкозы образуются 2 моля молочной кислоты (с одновременным синтезом 2 молей АТФ).

При сбраживании глюкозы молочнокислыми бактериями могут образоваться два оптических изомера молочной кислоты: левовращающий D(-)-лактат и правовращающий L(+)-лактат



Изомеры отличаются расположением водородных атомов и гидроксильных групп у асимметрического атома углерода, отмеченного звездочкой, — первый лактат имеет группу OH справа и называется D-изомером (от лат. dexter — правый), второй имеет ее слева и поэтому назван L-изомером (от лат. laevus — левый).

Большинство штаммов молочнокислых лактококков, термофильный стрептококк и бифидобактерии преимущественно продуцируют

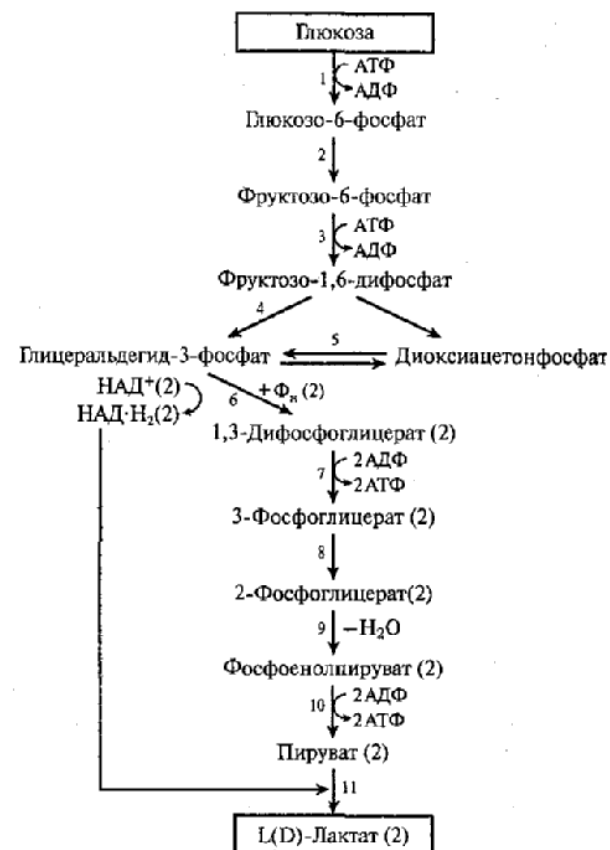


Рис. 6.1. Гликолитический путь расщепления глюкозы молочнокислыми бактериями.

Примечание. Цифры на схеме обозначают ферменты, катализирующие реакции: 1 — гексокиназа; 2 — глюкозофосфатизомераза; 3 — фосфофруктокиназа; 4 — альдолаза; 5 — триозофосфатизомераза; 6 — глицеральдегидфосфатдегидрогеназа; 7 — фосфоглицераткиназа; 8 — фосфоглицеромутаза; 9 — енолаза; 10 — пируваткиназа; 11 — лактатдегидрогеназа

L(+)-молочную кислоту, *Lbm. bulgaricum** и лейконостоки — в основном D(-)-форму, *Lbm. helveticum*, *Lbm. plantarum* и *Lbm. acidophilum**

* Возможны отклонения — имеются штаммы *Lbm. bulgaricum*, образующие DL-форму и штаммы *Lbm. acidophilum*, продуцирующие L(+)-форму.

— оба изомера в почти одинаковых количествах, то есть оптически неактивную DL-молочную кислоту, или рацемат.

L-лактат является промежуточным продуктом обмена веществ в человеческом организме и легко превращается в пировиноградную кислоту, которая окисляется до CO_2 и H_2O в цикле трикарбоновых кислот или используется для синтеза гликогена. D-лактат, наоборот, очень медленно распадается в организме, а новорожденные его вовсе не утилизируют. Поэтому продукты для вскармливания грудных детей не должны содержать D-форму молочной кислоты (или же содержать ее мало). Следовательно, для приготовления детских кисломолочных смесей следует сочетать штаммы микроорганизмов, образующие L(+) или DL-молочную кислоту, например, бифидобактерии и ацидофильную палочку (а при производстве йогурта — термофильный стрептококк и болгарскую палочку).

Молочная кислота может быть не единственным конечным продуктом гомоферментативного молочнокислого брожения. Ход брожения часто изменяется в зависимости от конкретных условий (наличия CO_2 , кислорода, pH, температуры среды и т.д.). Возможные метаболические пути превращения глюкозы гомоферментативными молочнокислыми бактериями (а также другими бактериями и дрожжами) представлены схемой на рис. 6.2. Как видно из приведенной схемы, в качестве побочных продуктов могут образовываться летучие и нелетучие органические кислоты, глицерин, ацетальдегид, спирты, ацетон, ацетоин, диацетил, диоксид углерода и др.

Например, некоторые виды молочнокислых бактерий сбраживают часть глюкозы в этанол, уксусную и муравьиную кислоты (рис. 6.2, путь б).

Данный путь сбраживания глюкозы характерен для таких нетипичных молочнокислых бактерий, как кишечная палочка *E. coli*. Суммарная реакция брожения глюкозы этими бактериями имеет следующий вид:



Часть глюкозы может превращаться в янтарную, пропионовую, яблочную и другие органические кислоты (путь в). Могут образовываться ацетон, изопропиловый и бутиловый спирты, а также масляная кислота (путь г). Возможно также превращение глюкозы в аро-

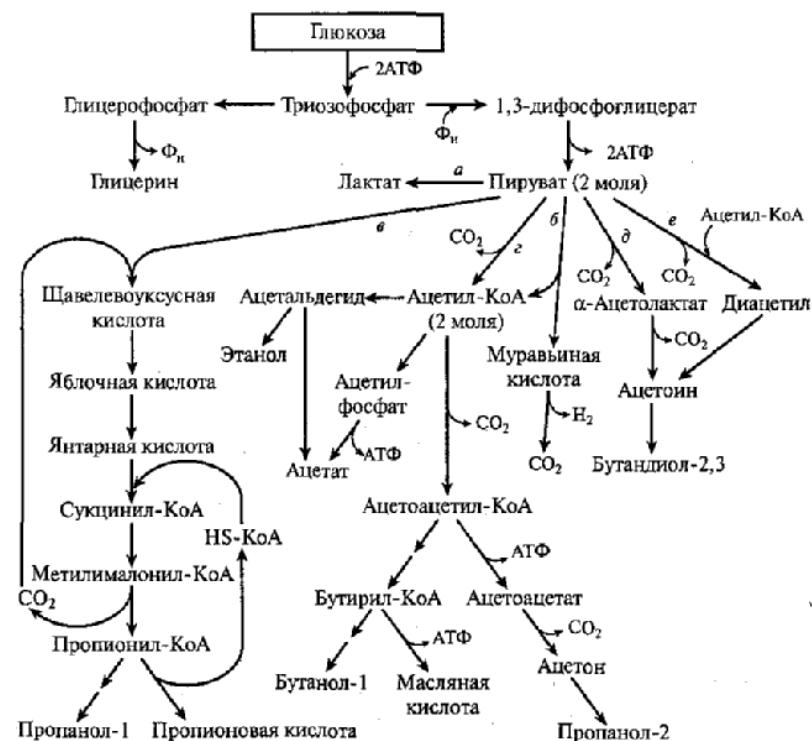


Рис. 6.2. Возможные варианты превращения глюкозы по пути Эмбдена-Мейергофа-Парнаса (по Мецлеру, с изменениями)

матические вещества: ацетоин, бутандиол-2,3, диацетил (пути д и е). Однако эти вещества образуются из глюкозы лишь в небольших количествах. Более значительное их количество образуется при сбраживании лимонной кислоты (см. дальше).

Гетероферментативное молочнокислое брожение: Бактерии группы лейконостоков и гетероферментативные молочнокислые палочки (*Lbm. plantarum*, *Lbm. brevis* и др.) не могут сбраживать глюкозу по гликолитическому пути, для ее расщепления они используют *пентозофосфатный* (фосфоглюконатный, или гексозомонофосфатный) путь. Это объясняется отсутствием у них ключевого фермента альдолазы, необходимого для расщепления фрук-

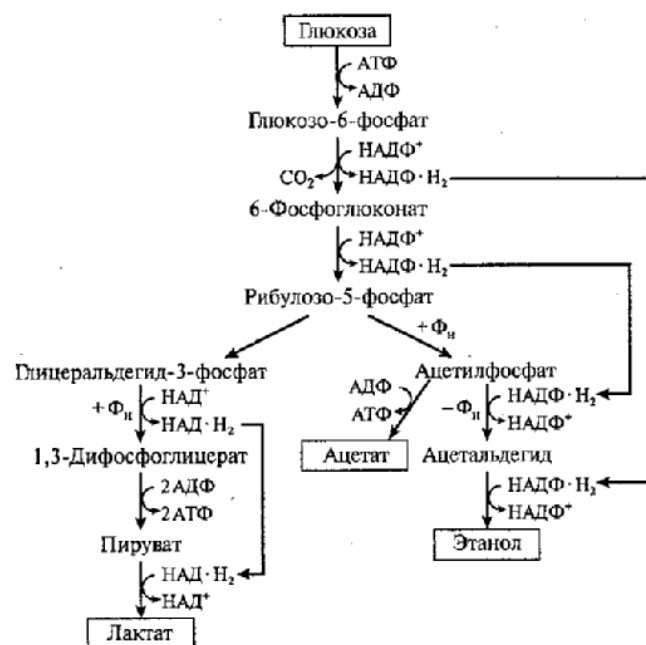
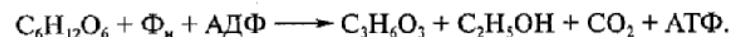


Рис. 6.3. Пентозофосфатный путь расщепления глюкозы гетероферментативными молочнокислыми бактериями

тозо-1,6-дифосфата на две молекулы триозофосфата. Пентозофосфатный путь окисления глюкозы представлен на рис. 6.3.

В ходе реакций по пентозофосфатному пути из каждого моля глюкозы образуются моль молочной кислоты, моль этанола и CO₂:



Энергетический баланс брожения глюкозы, протекающего по этому пути, составляет одну молекулу АТФ. В аэробных условиях возможно образование двух молекул АТФ, тогда ацетилфосфат превращается не в этанол, а в уксусную кислоту (см. рис. 6.3).

Фруктозо-6-фосфатный путь расщепления глюкозы бифидобактериями. Бифидобактерии (*B. bifidum*, *B. longum*, *B. adolescentis* и др.) в отличие от пентозофосфатного пути превращают глюкозу не в глюкозо-6-фосфат, а во фруктозо-6-фосфат, который далее расщепляется фосфокетотазой на эритрозо-4-фосфат

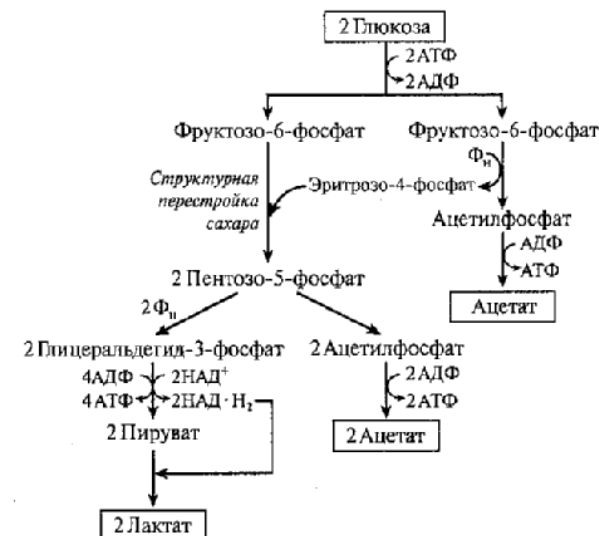


Рис. 6.4. Путь сбраживания глюкозы бифидобактериями

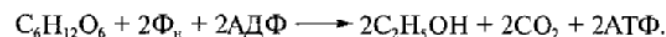
и ацетилфосфат (рис. 6.4). Затем эритрозо-4-фосфат и фруктозо-6-фосфат под действием ферментной системы перестройки сахаров превращается в два моля пентозофосфата (ксилозо-5-фосфата и рибозо-5-фосфата). Далее пентозофосфат расщепляется на ацетилфосфат и глицеральдегид-3-фосфат, который переходит в пируват (Е. И. Квасников и О. А. Нестеренко).

На последней стадии пируват восстанавливается до лактата (а ацетилфосфат превращается в ацетат). Таким образом, образование уксусной и молочной кислот происходит в молярном отношении 3 : 2. Выход АТФ составляет 2 1/2 моля на 1 моль глюкозы. Цитраты бифидобактерии не используют.

Бифидобактерии имеют низкую β-галактозидазную активность и плохо развиваются в молоке. Для стимуляции их роста целесообразно в закваски вводить культуры термофильного стрептококка, обладающего повышенной β-галактозидазной активностью.

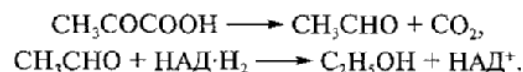
Спиртовое брожение. Спиртовое брожение глюкозы имеет место при выработке кефира, кумыса, курунги и других кисломолочных продуктов. Возбудителями спиртового брожения являются дрожжи родов *Saccharomyces*, *Zygosaccharomyces*, *Fabospora*, *Torulopsis* и др.

Они сбраживают глюкозу с образованием этанола и диоксида углерода:



Выход АТФ при спиртовом брожении составляет 2 моля на 1 моль глюкозы.

Превращение глюкозы в пировиноградную кислоту на первой стадии спиртового брожения идет по гликолитическому пути аналогично гомоферментативному молочнокислому брожению (см. рис. 6.1). Однако вместо восстановления до молочной кислоты она подвергается декарбоксилированию под действием пируватдекарбоксилазы с образованием CO_2 и уксусного альдегида. Уксусный альдегид далее вступает во взаимодействие с $НАД \cdot H_2$, образовавшимся ранее при окислении 3-фосфоглицеринового альдегида. В результате образуется этанол:



Кроме этанола и диоксида углерода дрожжи могут образовывать в небольшом количестве другие спирты (изобутиловый, пропиловый, глицерин и др.), уксусную, пропионовую, янтарную и молочную кислоты, а также ацетальдегид, ацетонин и диацетил.

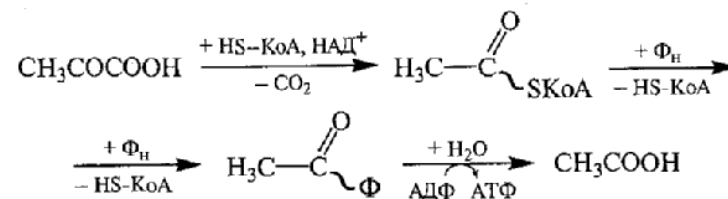
Окисление спирта уксуснокислыми бактериями. При совместном культивировании дрожжей и уксуснокислых бактерий, например при использовании кефирных грибков, происходит неполное окисление части накопившегося этанола до уксусной кислоты (с образованием более 5% кислоты):



Уксуснокислые бактерии относятся к роду *Acetobacter* (виды *A. aceti* и др.), по типу питания являются облигатными аэробами, то есть растут при доступе кислорода воздуха на поверхности молочных продуктов. Чистые культуры уксуснокислых бактерий плохо развиваются в молоке, так как не усваивают лактозу — источниками углерода для них служат этанол и лактат. Однако их рост усиливается при совместном культивировании с дрожжами (и молочнокислыми бактериями).

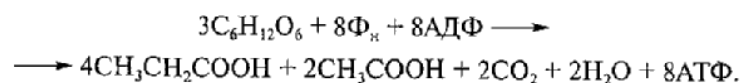
В кефире, приготовленном на чистых культурах, уксуснокислые бактерии постепенно вытесняют дрожжи и накопление спирта прекращается. Вместе с тем в кефире, выработанном на кефирных грибках, дрожжи не исчезают полностью. Вероятно, они находятся в метабиозе — дрожжи, образуя этанол, создают условия для развития уксуснокислых бактерий. Однако при излишнем развитии уксуснокислых бактерий происходит ослизнение кефирных грибков и образование тягучей консистенции закваски.

Пропионовокислое брожение. Возбудителем брожения являются пропионовокислые бактерии рода *Propionibacterium* (*P. freudenreichii* и др.), которые превращают глюкозу или молочную кислоту в пропионовую и уксусную кислоты с выделением диоксида углерода. Если брожение начинается с глюкозы, то процесс до образования пировиноградной кислоты идет аналогично гомоферментативному молочнокислому брожению. Если же брожению подвергается молочная кислота, то путем дегидрирования (с помощью лактатдегидрогеназы) она также превращается в пировиноградную кислоту. В дальнейшем одна часть пировиноградной кислоты подвергается окислительному декарбоксилированию с образованием ацетил-КоА, который через ацетилфосфат переходит в уксусную кислоту:



Другая часть пировиноградной кислоты путем карбоксилирования превращается в щавелевоуксусную кислоту. Далее щавелевоуксусная кислота восстанавливается в яблочную, которая в свою очередь восстанавливается в янтарную кислоту. Янтарная кислота через сукцинил-КоА и метилмалонил-КоА превращается в пропионил-КоА, который расщепляется с образованием пропионовой кислоты (см. аналогичные этапы на рис. 6.2, путь в).

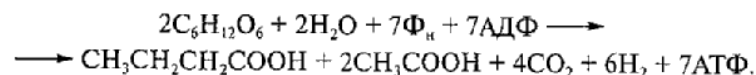
Суммарное уравнение пропионовокислого брожения глюкозы (если одна треть молекул глюкозы превращается в уксусную кислоту, а две трети — в пропионовую) имеет следующий вид:



Общий энергетический выход составляет $2\frac{2}{3}$ моля АТФ на 1 моль глюкозы.

Пропионовокислое брожение углеводов и молочной кислоты играет важную роль в процессе созревания твердых сыров с высокой температурой второго нагревания.

Маслянокислое брожение. Брожение происходит в молочных продуктах под действием маслянокислых бактерий (*Cl. butyricum*, *Cl. tyrobutyricum* и др.), сбраживающих как глюкозу, так и молочную кислоту. Известно несколько типов маслянокислого брожения, различающихся образуемыми продуктами. Так, конечными продуктами одного из типов брожения являются масляная и уксусная кислота, диоксид углерода и водород:



Выход АТФ оказывается равным $3\frac{1}{2}$ моля на 1 моль глюкозы. До образования пировиноградной кислоты брожение идет по гликолитическому пути. Затем пировиноградная кислота декарбоксилируется до ацетил-КоА. Одна часть молекул ацетил-КоА переходит в ацетилфосфат и далее в уксусную кислоту (см. путь 2 на рис. 6.2). Другая часть ацетил-КоА конденсируется в ацетоацетил-КоА, который через ряд реакций превращается в масляную кислоту, обладающую в больших концентрациях неприятным прогорклым запахом.

Кроме того, в процессе маслянокислого брожения наряду с масляной кислотой образуется большое количество газов. Маслянокислое брожение — нежелательный процесс в молочной промышленности. Продукты жизнедеятельности маслянокислых бактерий являются причиной появления в кисломолочных продуктах неприятного вкуса, запаха, а в сырах — позднего вспучивания.

Роль продуктов брожения в формировании вкуса, аромата и консистенции молочных продуктов

Многочисленные продукты брожения глюкозы играют важную роль в формировании вкуса, аромата и консистенции кисломолоч-

ных напитков, творога, сметаны, масла и сыров. Так, вкус и запах всех перечисленных молочных продуктов во многом зависят от степени накопления летучих карбонильных соединений, карбоновых кислот и других ароматических веществ. Роль этих соединений огромна — они определяют не только вкусовые достоинства и качество продуктов, но имеют и большое физиологическое значение, так как способствуют выделению пищеварительных соков и обеспечивают хорошую усвояемость продукта человеком. Кроме того, они влияют на спрос потребителя, формируя его привычки, традиции и т.д.

Установление механизма образования вкусовых и ароматических веществ позволяет управлять процессами формирования данных органолептических показателей продуктов, избежать появления нежелательных привкусов и запахов, а также разработать способы получения синтетических ароматических добавок.

Огромно значение продуктов брожения и для формирования структуры и консистенции молочных продуктов — они определяют характер получаемых белковых сгустков большинства продуктов, их структурно-механические и синергетические свойства, а в сырах — дополнительно и характер образуемого рисунка.

Характеристика и механизм образования вкусовых и ароматических веществ. К настоящему времени установлен состав ароматических веществ почти всех молочных продуктов, обусловленных прохождением различных видов брожения глюкозы. К ним относятся многочисленные карбонильные соединения — альдегиды (ацетальдегид, пропионовый альдегид и др.) и кетоны (ацетон, ацетонин, диацетил и др.), карбоновые нелетучие и летучие кислоты (молочная, уксусная, пропионовая, муравьиная, масляная и др.), спирты и их эфиры (этанол, пропанол и др.), диоксид углерода и др.

Так, ацетальдегид имеет острый, иногда резкий и вяжущий вкус и запах; диацетил — специфический кисломолочный аромат, но грубый, терпкий вкус — при больших его концентрациях; молочная кислота — приятный кисловатый вкус, уксусная — острый, иногда дрожжевой и шиплющий вкус и запах, пропионовая — слегка сладковатый (пряный) вкус, масляная кислота в небольших количествах — острый перечный-пикантный вкус и аромат, но неприятный прогорклый вкус и запах — при больших концентрациях; этанол и CO_2 — приятный освежающий вкус и т.д.

При определении роли отдельных ароматических соединений в формировании вкуса и запаха продуктов (и заквасок) важно знать не только их концентрацию, но и величину *порчи чувствительности* или *пороговую концентрацию*. Некоторые соединения, несмотря на их высокую концентрацию, не играют практически никакой роли в формировании аромата продукта, так как обладают высокой пороговой чувствительностью. И наоборот, соединения, имеющие очень низкие величины порога чувствительности, оказывают значительное влияние на вкус и запах продукта, даже если присутствуют в незначительных концентрациях.

Степень участия вещества в образовании вкуса и запаха продукта отражает так называемое *ароматическое число*, которое показывает, во сколько раз концентрация данного вещества, присутствующего в продукте, выше или ниже его порога чувствительности.

Содержание ароматических веществ в молочных продуктах обуславливается видом (составом микроорганизмов) и качеством используемых заквасок, а также параметрами технологического процесса. Их количество должно отвечать требованиям ГОСТов и ТУ.

Среди карбонильных соединений важное место занимают ацетальдегид, диацетил и ацетоин. От их содержания и количественного соотношения во многом зависят специфические вкус и запах кисломолочных продуктов, кислосливочного масла и сыра. Поэтому далее мы даем механизм их образования микроорганизмами заквасок.

Механизм образования ацетальдегида. Ацетальдегид (этаналь) является продуктом метаболизма различных микроорганизмов: молочнокислых бактерий (лактококков, лейконостоков, термофильного стрептококка, лактобактерий), пропионовокислых, уксуснокислых, бактерий рода эшерихия и дрожжей.

Главным источником этаноля в заквасках, кисломолочных продуктах, сыре являются пируват и ацетилфосфат (рис. 6.5).

Производные пирувата и ацетилфосфата в виде ацетил-КоА и ацетата восстанавливаются в ацетальдегид при участии альдегиддегидрогеназ:

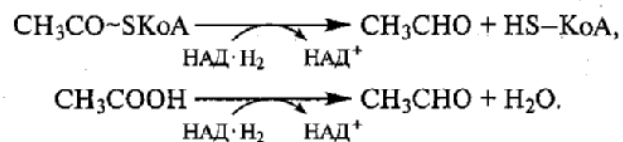
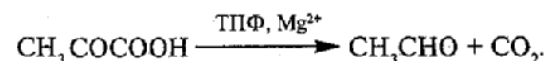


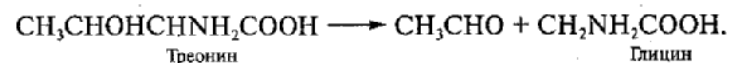
Рис. 6.5. Основные пути образования ацетальдегида микроорганизмами (по Лиизу и др.)

Примечание. Цифры на схеме обозначают ферменты, катализирующие реакции: 1 — пируватдегидрогеназа; 2 — альдегиддегидрогеназа; 3 — пируватдекарбоксилаза; 4 — ацетаткиназа; 5 — фосфатацетилтрансфераза; 6 — альдегиддегидрогеназа; 7 — треоинальдолаза; 8 — алкогольдегидрогеназа.

Дрожжи декарбоксилируют пируват непосредственно в ацетальдегид при участии пируватдекарбоксилазы:



При производстве йогурта молочнокислые палочки *Lbm. bulgaricum* для образования ацетальдегида используют аминокислоту треонин



В процессе хранения заквасок, кисломолочных и других продуктов содержание ацетальдегида снижается, что объясняется его превращением в этанол (см. рис. 6.5), а также использованием на образование диацетила и ацетона (см. рис. 6.6).

Ацетальдегид является важным компонентом вкуса многих молочных продуктов. Вместе с тем его высокие концентрации ответственны за появление резкого привкуса.

Культуры молочнокислых бактерий накапливают в молоке от 1 до 25 мг/кг ацетальдегида. Наибольшее его количество образуют *Lbm. bulgaricum* при совместном культивировании с *Str. thermophilus* (более 20 мг/кг). Высокая концентрация ацетальдегида характерна для йогурта. Он придает йогурту типичный вкус и запах при содержании 13...16 мг/кг и выше; в других кисломолочных напитках, масле и сыре его содержание ниже.

Лейконостоки и *Lac. diacetylactis* продуцируют ацетальдегид в количестве менее 6 мг/кг (1...5 мг/кг). Принято считать, что для формирования приятного вкуса и аромата кисломолочных напитков и кислосливочного масла важно соотношение между образованным ди-ацетилом и ацетальдегидом. Так, для заквасок оптимальным считают их соотношение равным 4 : 1, а при соотношении 3 : 1 и ниже закваски и продукты приобретают невыраженный вкус или нежелательный привкус йогурта.

Механизм образования диацетила и ацетоина. Четырехуглеродные соединения диацетил (бутандион-2,3) и ацетонин (3-оксипутанон-2) являются продуктами метаболизма в первую очередь ароматизующих молочнокислых бактерий — *Lac. diacetylactis*, *Leu. cremoris* и *Leu. dextranicum*. Кроме того, их могут продуцировать (в меньших количествах) другие молочнокислые бактерии — *Str. thermophilus*, *Lbm. casei*, *Lbm. plantarum*, *Lbm. brevis*, а также дрожжи и пропионовокислые бактерии.

Предшественником диацетила и ацетоина является пируват, который ароматизующие молочнокислые стрептококки (*Lac. diacetylactis*, *Leu. cremoris* и *Leu. dextranicum*) образуют в основном из цитрата молока, содержание которого составляет 0,05...0,35% (см. рис. 6.6). Раз-

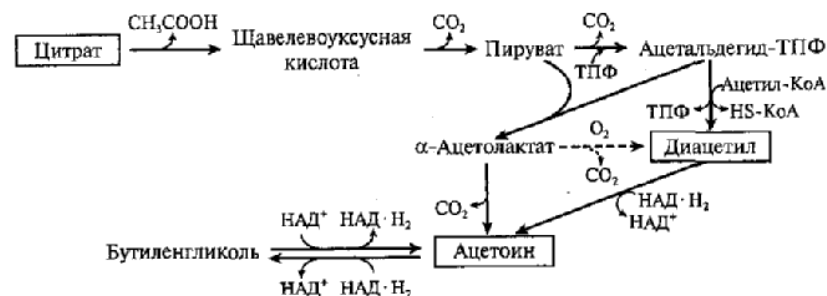
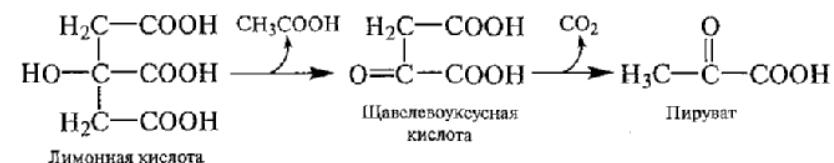


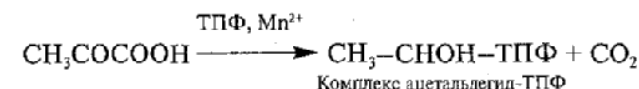
Рис. 6.6. Биосинтез ацетоина и диацетила ароматизующими молочнокислыми стрептококками (по Джонсену, Петерсону)

личие между ними, по данным В. Ф. Семенихиной, заключается в том, что *Str. diacetylactis* начинает образовывать диацетил при pH выше 5, а лейконостоки — при более низких значениях pH. Кроме того, лейконостоки (и дрожжи) для получения диацетила могут использовать также глюкозу.

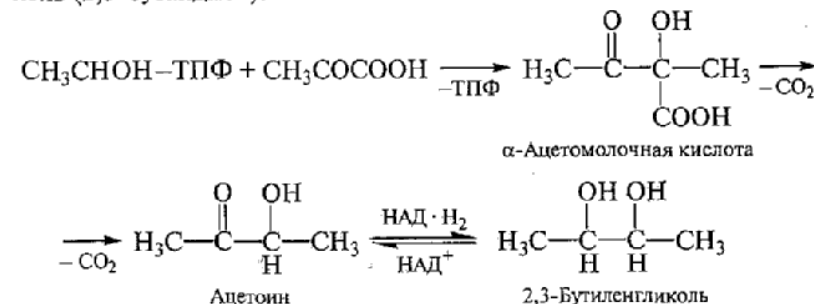
Как указано на рис. 6.6, цитратсбраживающие молочнокислые стрептококки под действием фермента цитриазы расщепляют цитрат на уксусную и щавелевоуксусную кислоты; последняя под действием соответствующей декарбоксилазы превращается в пируват:



В дальнейшем происходит утилизация пирувата в ацетонин и диацетил. Сначала он декарбоксилируется до активной формы ацетальдегида (для реакций требуется наличие тиаминапирофосфата, а для лейконостоков — также присутствие ионов марганца в количестве около 0,25 мг на 1 см³ питательной среды):

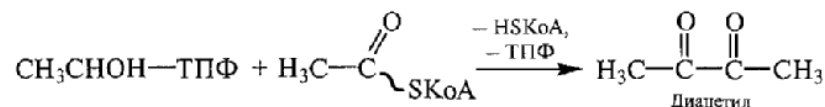


При синтезе ацетоина активный ацетальдегид вступает в реакцию с другой молекулой пирувата, образуя α-ацетомолочную кислоту, которая при декарбоксилировании переходит в ацетонин (3-оксипутанон-2). Ацетонин может обратимо восстановиться в 2,3-бутиленгликоль (2,3-бутандиол):

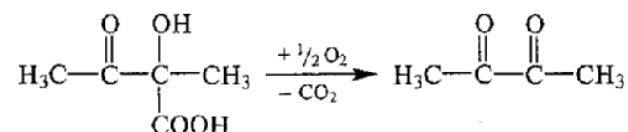


Возможен второй путь образования ацетона — восстановлением диацетила (см. рис. 6.6).

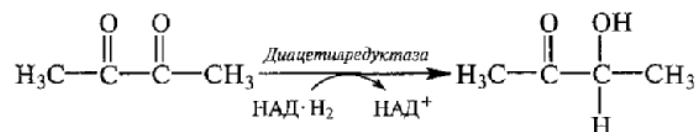
Для синтеза диацетила ароматобразующие молочнокислые бактерии используют активный ацетальдегид и ацетил-КоА:



В аэробных условиях при высоком редокспотенциале диацетил может образоваться молочнокислыми бактериями непосредственно из α -ацетомолочной кислоты при ее спонтанном окислительном декарбоксилировании:



Как правило, ароматобразующие молочнокислые стрептококки синтезируют диацетил в меньших количествах по сравнению с ацетоином. Так, *Lac. diacetylactis* образует 12 мг/кг диацетила (некоторые штаммы — до 50 мг/кг), лейконостоки — 5 мг/кг, а ацетона — в 2...10 раз больше. Это объясняется дефицитом в среде необходимо для синтеза диацетила ацетил-КоА, а также его восстановлением в ацетон под действием диацетилредуктазы:



Диацетилредуктазу выделяют как молочнокислые стрептококки, так и лактобактерии. Активность фермента возрастает при повышении температуры, pH и падении редокспотенциала.

Для максимального образования аромата в кисломолочных продуктах целесообразно использовать многоштаммовые закваски с низкой диацетилредуктазной активностью и поддерживать pH среды ниже 5,5 (оптимальные условия для накопления диацетила — pH 4,5...4,7 и температура 21...28°C). Образованию диацетила способствуют добавление в молоко цитрата и аэрация закваски. В целях со-

хранения диацетила следует закваску и готовый продукт быстро охлаждать до 5...8°C.

Содержание диацетила в заквасках обычно составляет 0,2...3,0 мг%, в кисломолочных напитках его содержание невысокое (0,4 мг% и ниже, например в кефире — 0,2...0,35 мг%), более значительные количества накапливаются в сметане (0,3...0,7 мг%), кисломолочное масло содержит его 0,26 мг% и выше. В твердых сырах диацетила мало, непосредственно на вкус и аромат он не влияет, но входит в состав компонентов, оказывающих косвенное влияние.

Формирование структуры и консистенции молочных продуктов. Образование молочной кислоты при молочнокислом брожении имеет существенное значение для формирования структуры и консистенции молочных продуктов.

Образование диоксида углерода при работе ароматобразующих молочнокислых стрептококков и пропионовых бактерий играет важную роль при формировании рисунка твердых сыров.

Кислотная коагуляция белков и гелеобразование. Важнейшими процессами, происходящими при выработке кисломолочных напитков и других кисломолочных продуктов, являются кислотная коагуляция казеина и гелеобразование, то есть переход коллоидной системы молока из свобододисперсного состояния (золя) в связнодисперсное (гель). От правильности их проведения зависит не только консистенция свежеприготовленных продуктов, но и сохранение ими первоначальной структуры в процессе хранения, а также восстановление структуры после перемешивания сгустков при выработке кисломолочных напитков резервуарным способом.

Кислотная коагуляция казеина под действием образовавшейся при молочнокислом брожении лактозы молочной кислоты происходит при выработке кисломолочных напитков, сметаны, кислого творога и свежих кисломолочных сыров. При изготовлении творога и твердых сыров кисло-сычужным способом на казеин совместно действуют молочная кислота и внесенный сычужный фермент (механизм его действия мы рассмотрим в следующем разделе).

Сущность *кислотной коагуляции* белков молока сводится к следующему. При медленном подкислении молока накапливаемой молочной кислоты и падении pH до 5,7...5,8 наблюдается постепенная нейтрализация отрицательно заряженных групп казеина (карбоксильных и гидроксид-ионов фосфорной кислоты), а также уда-

ление из состава казеиновых мицелл коллоидного фосфата кальция. Следовательно, происходит снижение дзета-потенциала казеиновых мицелл, сопровождаемое дезинтеграцией частиц и распадом на суб-мицеллы.

При pH 5 и ниже наступает полное разрушение мицеллярной структуры казеина, снижение степени его гидратации и агрегирование гидрофобных частиц. Далее процесс агрегирования частиц преобладает и наступает процесс структурообразования с формированием единой пространственной сетки молочного сгустка (геля), в петли которого захватывается дисперсионная среда с шариками жира и другими составными частями молока.

По характеру связи между частицами казеина кислотные сгустки (а также сычужные) относятся к структурам смешанного типа — коагуляционно-конденсационным.

По данным П. А. Ребиндера, в коагуляционных структурах частицы удерживаются межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса—Лондона). Между частицами остаются тонкие прослойки дисперсионной среды, что придает структуре эластичность и пластичность. Для них характерны *тиксотропия* (способность структуры после механического разрушения восстанавливаться во времени) и *синерезис* (самопроизвольное уплотнение структуры с выпрессовыванием из нее сыворотки). В конденсационных структурах частицы соединены химическими связями, которые обеспечивают им повышенную прочность, но упруго-хрупкие свойства.

Таким образом, структурированные системы, образующиеся в молоке при выработке кисломолочных продуктов, как структуры смешанного типа должны содержать необратимо-разрушающиеся и тиксотропно-обратимые связи.

Структурно-механические и синергетические свойства кислотных сгустков. Для оценки консистенции кисломолочных продуктов обычно используют показатели вязкости, модуля упругости и эластичности, предельного напряжения сдвига, степень синерезиса, пенетрации и др.

Данные бывшего Литовского филиала ВНИИМСа по определению эффективной вязкости неразрушенной $\eta_{\text{н}}$, разрушенной $\eta_{\text{р}}$ и восстановленной $\eta_{\text{в}}$ структур кисломолочных продуктов, ставшие классическими (Р. Раманаускас и С. Урбене), прекрасно иллюстрируют характер структуры и консистенции данных сильноструктурированных молочных продуктов (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Показатели вязкости кисломолочных продуктов

Продукт	Эффективная вязкость $\eta \cdot 10^3$, Па · с		
	$\eta_{\text{н}}$	$\eta_{\text{р}}$	$\eta_{\text{в}}$
Простокваша обыкновенная	445,0	9,5	11,7
Ацидофилин	1791,0	12,6	13,1
Ацидофильное молоко	445,0	8,1	8,1
Кефир, выработанный термостатным способом	1368,0	10,2	11,8
Сметана 30%-ной жирности:			
после изготовления	110,5	32,7	55,2
после созревания	304,8	65,5	110,0

При выработке кисломолочных напитков во время формирования сгустка в основном образуются необратимо-разрушающиеся связи. Тиксотропно-обратимых связей в них мало. Сметана характеризуется меньшей потерей вязкости при разрушении структуры и большим количеством тиксотропно-обратимых связей по сравнению с кисломолочными напитками.

Структурно-механические (реологические) свойства, а также влагоудерживающая способность и синергетические свойства кисломолочных продуктов зависят от состава молока, режимов тепловой и механической обработки, но и во многом — от дозы и состава используемой бактериальной закваски. Так, введение в состав заквасок энергичных кислотообразователей способствует получению плотного колющегося сгустка с интенсивным отделением сыворотки, а введение малоэнергичных кислотообразователей — образованию сгустка с более выраженными эластичными свойствами.

Сейчас повысился интерес к вязким закваскам, вырабатывающим экзополисахариды (ЭПС), способные повышать вязкость и влагоудерживающую способность кислотных сгустков. Данные закваски в процессе сквашивания кисломолочных напитков и сметаны образуют естественные загустители — стабилизаторы, которые могут заменять целиком или частично вносимые стабилизаторы растительного и животного происхождения (крахмал, пектины, альгинат натрия, желатин, казеинат натрия и др.).

К заквасочным культурам, вырабатывающим ЭПС (в количестве от 45 до 350 мг/л) относятся в йогурте — *Str. thermophilus* и *Lbm. bulgaricus*, в простокваше, ацидофиле, сметане — *Str. thermophilus*, *Lbm. acidophilum*, лейконостоки, в кефире — *Lbm. brevis* и т.д.

Состав экзополисахаридов разнообразен. Это могут быть гомополисахариды (декстраны) и гетерополисахариды (гликогалактаны и галактоглобулины с примесью маннозы, арабинозы, рамнозы, глюкосамина и галактозамина).

По-видимому, накапливаемые в процессе сквашивания экзополисахариды соединяются с белками молока, образуя углеводо-белковые комплексы, которые обладают большой гидрофильностью и оказывают положительное влияние на консистенцию продуктов.

Вместе с тем образование ЭПС бактериями может играть и отрицательную роль в формировании консистенции продукта. Загустевание стуженого молока с сахаром могут вызвать слизеподобные бактерии *Leu. mesenteroides*, способные к синтезу из сахарозы полисахаридов, состоящих из глюкана—декстрана и фруктана—левана.

Роль брожения глюкозы в образовании рисунка сыров. Как известно, рисунок сыра входит в число органолептических показателей данных продуктов. Характер рисунка определяется структурно-механическими свойствами сырной массы и интенсивностью накопления в ней газов (главным образом углекислого газа).

Продуцирование углекислого газа осуществляют бактериальные культуры заквасок. Так, в мелких твердых и полутвердых сырах формирование рисунка (в виде мелких глазков) происходит при развитии ароматизующих молочнокислых стрептококков (*Leu. dextranicum* и *Lac. diacetylactis*). В сырах с высокой температурой второго нагревания выделение газов с образованием крупных глазков обуславливают пропионовокислые бактерии, образующие лактозу и молочную кислоту (И. И. Климовский).

Способность культур молочнокислых бактерий продуцировать углекислый газ различна. Например, небольшое количество газа выделяют все гетероферментативные бактерии (лейконостоки, *Lbm. casei* и другие молочнокислые палочки, см. рис. 6.3), в то время как гомоферментативные бактерии его почти не образуют. Вместе с тем выделение основной массы углекислого газа тесно связано с потреблением лимонной кислоты и синтезом ацетона и диацетила цитрат-образующими бактериями (*Lac. diacetylactis* и лейконостоками, см. рис. 6.6). Углекислый газ освобождается при превращении цитрата в пируват и α -ацетолактат, а также при преобразовании последнего в ацетон и диацетил.

Однако весной и осенью (апрель, октябрь и ноябрь), когда наблюдается минимальное содержание цитратов в заготавливаемом молоке, для получения правильного рисунка в мелких сычужных сырах В. Н. Сергеев, А. В. Гудков и др. рекомендуют использовать закваски, содержащие лейконостоки, которые, как известно, образуют углекислый газ при обрабатывании не только цитратов, но и глюкозы.

В то же время известно, что газообразование, вызванное бактериями группы кишечных палочек, приводит к раннему вспучиванию мелких сыров и характеризуется получением сетчатого и рваного рисунка.

Образование рисунка в сырах с высокой температурой второго нагревания может быть нарушено развитием маслянокислых бактерий, которые образуют слишком обильные и большие глазки или же пустоты щелевидной формы.

ГИДРОЛИЗ БЕЛКОВ И ИЗМЕНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

В сыром молоке во время длительного хранения и в молочных продуктах при выработке, созревании и хранении происходит ферментативный распад белков (протеолиз) с образованием различных азотистых соединений. Активно протеолиз во многих кисломолочных продуктах (кумыс, кефир, творог и др.) и особенно интенсивно — в сырах, в основе созревания которых, как известно, лежит биохимическое изменение белков.

Продуктами распада белков в молочных продуктах являются пептиды различной молекулярной массы и аминокислоты. Последние могут подвергаться дальнейшим ферментативным изменениям с образованием органических кислот, альдегидов, аминов и других соединений, многие из которых обладают сильно выраженными вкусовыми свойствами. Распад белков и аминокислот под влиянием ферментов молочнокислых, пропионовокислых бактерий и дрожжей заквасок имеет положительное значение — молочные продукты обогащаются растворимыми в воде азотистыми и безазотистыми соединениями, в результате чего готовый продукт приобретает необходимую консистенцию, характерные вкус и запах и легко переваривается в желудочно-кишечном тракте человека.

Наоборот, разложение белков и аминокислот гнилостными и другими посторонними микроорганизмами вызывает порчу (пороки)

молочных продуктов, так как сопровождается образованием нежелательных с неприятным запахом и токсичных веществ.

Распад белков

Ферментативный распад молочных белков начинается в процессе хранения сырого молока. В пастеризованном молоке он может продолжаться под действием термоустойчивых нативных и бактериальных протеаз молока, а при производстве творога и сыра — под действием внесенных ферментных препаратов (химозина и пепсина). При приготовлении заквасок, кисломолочных продуктов и сыров протеолиз осуществляют молочнокислые, пропионовокислые бактерии и дрожжи.

Протеолиз сырого молока. Распад белков в сыром молоке осуществляют нативный фермент плазмин, протеолитические ферменты микрофлоры молока и внесенной закваски.

В процессе хранения сырого молока профермент нативной протеазы плазминоген переходит в плазмин, который вызывает распад β -казеина с образованием γ -казеинов и фосфопептидов (подробнее см. гл. 5).

Степень и глубина расщепления белков сырого молока микроорганизмами зависят от многих факторов, главными из которых являются состав и активность их протеолитических ферментов.

Высокой протеолитической активностью характеризуется гнилостная микрофлора — спорообразующие (*Bac. subtilis*, *Bac. cereus*, *Bac. mesentericus*, *Bac. megatherium*, *Bac. mycoides*, *Cl. putrificum*, *Cl. perfringens* и др.) и бесспорные (*Proteus vulgaris*, *Ps. fluorescens*, *E. coli*, *Brevibacterium linens* и др.) бактерии. К протеолитически активным микроорганизмам относятся также микрококки, энтерококки (*Ent. liquefaciens* и др.), некоторые дрожжи (*Sacch. lactis*, *Sacch. ribis*, *Candida mycoderma* и др.) и плесневые грибы (*Mucor*, *Aspergillus* и др.).

Все перечисленные микроорганизмы являются нежелательными компонентами микрофлоры молока и молочных продуктов (за исключением *Brevibacterium linens* и некоторых микрококков, которые могут играть положительную роль, например, при созревании мягких сыров). Все они могут вызывать в процессе длительного хранения прогоркание и другие пороки молока и молочных продуктов, а также преждевременное свертывание молока вследствие выделения ими сычужного фермента.

По-видимому, протеолиз, вызываемый посторонней микрофлорой, все-таки ограничен низкими температурами хранения молока (за исключением развития психротрофных бактерий).

В отличие от глубокого распада белков молока, вызываемого посторонней микрофлорой, молочнокислые бактерии заквасок осуществляют протеолиз специфически мягко, обогащая продукт ценными азотистыми веществами, повышая тем самым его биологическую ценность и вкусовые достоинства. Гидролиз белков молока (казеина) ферментами молочнокислых палочек и стрептококков обнаруживается в первые часы и сутки их культивирования.

Молочнокислые бактерии предпочтительно гидролизуют белковые фрагменты, но могут избирательно атаковать и фракции нативного казеина.

Различные виды и штаммы молочнокислых бактерий обладают неодинаковой протеолитической активностью. Молочнокислые палочки характеризуются более высокой степенью гидролиза казеина, чем стрептококки. Так, палочки могут переводить в растворимые формы 25...30% казеина, кокки — лишь 15...17%. При этом они накапливают в молоке различное количество свободных аминокислот. Среди палочек наибольшей протеолитической активностью обладают *Lbm. bulgaricum*, *Lbm. acidophilum*, *Lbm. helveticum*, меньшей — *Lbm. casei* и *Lbm. plantarum*. Более высокую протеолитическую активность среди стрептококков имеют *Lac. lactis*, *Lac. cremoris*, меньшую — *Lac. diacetylactis*, *Str. thermophilus* и незначительную — *Leu. dextranicum*.

Оптимум действия протеаз молочнокислых стрептококков находится при pH 6...7,5, протеаз молочнокислых палочек — при pH 5,7...6, при pH 5 интенсивность протеолиза снижается на 50%. Следовательно, по мере сквашивания, а также во время созревания и хранения в кисломолочных продуктах создаются неблагоприятные условия для действия протеолитических ферментов, особенно для протеаз молочнокислых стрептококков.

Изучение протеолитической активности молочнокислых бактерий имеет большое практическое значение. Так, использование заквасок, состоящих из культур с повышенной протеолитической активностью (образующих через 24 ч более 6 мг % тирозина), позволяет ускорить процесс выработки кисломолочных продуктов и сыров. Поэтому при подборе штаммов молочнокислых бактерий для составления заквасок, применяемых при производстве этих продуктов, осо-

бенно важно учитывать помимо других показателей протеолитическую активность.

Сычужное свертывание молока. Свертывание казеина молока при внесении в него сычужного фермента, или сычужное свертывание молока, носит необратимый характер и включает два процесса — протеолитическое расщепление казеинаткальцийфосфатного комплекса (ККФК) и формирование пространственной структуры сгустка (геля).

Известно, что под действием внесенного в молоко сычужного фермента (точнее его главного компонента — химозина) происходит ферментативный гидролиз полипептидных цепей κ -казеина комплекса. Расщепление цепей κ -казеина идет по пептидной связи, образованной фенилаланином (см. остаток 105 на рис. 2.4) и метионином (остаток 106). В результате ограниченного специфического протеолиза молекулы κ -казеина распадаются на гидрофобный пара- κ -казеин и гидрофильные гликомакропептиды, содержащие в углеводной части группы сиаловой кислоты. Ферментативную стадию схематически можно представить следующим образом:



Следовательно, в результате действия сычужного фермента устойчивые казеиновые частицы переходят в потерявшие устойчивость параказеиновые частицы, которые во второй стадии образуют агрегаты и затем пространственную сетку сгустка.

Пептидная связь Фен_{105} — Мет_{106} в молекулах ККФК уникальна: она строго специфична, то есть чувствительна к действию химозина и других кислых протеаз (пепсина и микробных протеаз), но не гидролизуются в других пептидах. Вероятно, для взаимодействия фермента с субстратом имеет значение как длина пептида, так и расположение аминокислот около связи Фен — Мет (например, важен остаток Сер_{104} , а также остатки гистидина, пролина и лизина, см. рис. 2.4, с. 68). По-видимому, связь Фен — Мет как бы выступает из молекулы κ -казеина и поэтому легко взаимодействует с активным центром химозина.

Как же происходит образование структуры сгустка во время второй стадии сычужного свертывания молока? Вопросам структурообразования в белковых системах молока посвящены исследования П. А. Ребиндера, И. Н. Влодавца, В. Н. Измайловой, П. Д. Дьяченко, В. П. Табачникова, К. Д. Буткуса, Р. Л. Раманаускаса, Dalglish, Green и других ученых.

Для изучения кинетики структурообразования исследователи широко используют реологический метод, разработанный В. П. Табачниковым. Так, Р. Раманаускасу в 1994 г. (с помощью ротационного вискозиметра и прибора типа «Тромб») удалось комплексно изучить процесс сычужного свертывания молока. Им показано, что кривая изменения вязкости во время агрегации образующихся параказеиновых частиц имеет S-образный характер (рис. 6.7). Таким образом, появление первых хлопьев белка и сгустка, фиксируемых визуально, начинается не с момента внесения в молоко сычужного фермента, а спустя определенный промежуток времени, называемый *индукционным периодом*.

Им показано, что в начале индукционного периода происходит увеличение дисперсности казеина за счет разрушения структуры казеиновых частиц. Одновременно с этим процессом наблюдается процесс агрегирования параказеиновых частиц. После завершения индукционного периода в точке 1 (продолжительность которого для сычужного фермента составляет 895 с) происходит нарастание скорости агрегирования (флокуляции) частиц и в точке 2 формируется сплошная пространственная сетка сгустка, то есть наступает автокаталитический процесс. После точки 2 происходит упрочнение сгустка.

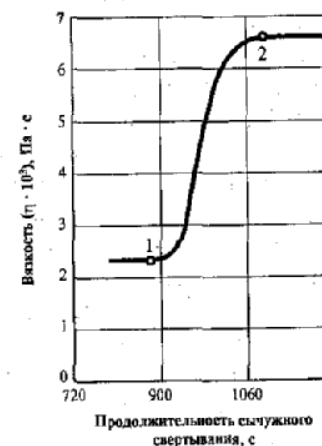


Рис. 6.7. Изменение вязкости во время формирования пространственной структуры сычужного сгустка (по Р. Раманаускасу)

Продолжительность свертывания до начала образования сплошной структуры сгустка составляет 1490 с — при 26°C, 1160 с — при 30°C и 1155 с — при 32°C.

Основные споры исследователей вызывают причины возникновения индукционного периода. Одни исследователи (Делглейш, Грин) считают, что агрегация параказеиновых частиц начинается только после ферментативного расщепления значительной части (80...90%) κ -казеина. Р. Раманаускас и ряд других исследователей полагают, что оба процесса — протеолиз и агрегация — происходят одновременно, но с разной скоростью. Сычужное свертывание следует рассматривать как результат совместного химического изменения казеина и физико-химического процесса коагуляции и структурообразования. Продолжительность всего процесса гелеобразования и отдельных его стадий, а также качество образующихся белковых сгустков определяется составом и свойствами молока, бактериальной закваски, сычужного фермента, температурой свертывания, режимами пастеризации сырья и т.д.

Протеолиз при выработке отдельных молочных продуктов. Степень и глубина протеолиза в отдельных молочных продуктах обуславливается составом молока, протеолитической активностью микроорганизмов закваски и ферментов, температурой сквашивания, pH продукта и другими факторами.

Кисломолочные продукты. В обыкновенной простокваше распад белков весьма незначителен, так как при ее изготовлении используются только молочнокислые стрептококки, обладающие слабой протеолитической активностью. Так, количество таких продуктов протеолиза как свободные аминокислоты (САК) в ней составляет всего 5,0 мг%. В Мечниковской простокваше протеолиз идет более активно, что обусловлено введением в состав заквасок протео-

Таблица 6.2. Характеристика протеолиза в кефире и кумысе по данным ВНИМИ

Продукт	Содержание, мг%	
	пептидов	САК
Кефир односуточный	153	12,2
Кумыс из коровьего молока:		
односуточный	270	16,7
двухсуточный	280	18,0
трехсуточный	290	18,6

литически активных молочнокислых палочек. Содержание САК в данной простокваше выше и составляет 10...13 мг%, а в йогурте — около 20 мг%.

Кефир, кумыс, курунга по сравнению с другими кисломолочными напитками характеризуется большой степенью протеолиза, так как наряду со стрептококковыми формами в них развиваются молочнокислые палочки и дрожжи, обладающие наиболее сильно выраженной протеолитической активностью. В процессе созревания этих продуктов происходит активный распад белков до пептидов и свободных аминокислот (табл. 6.2).

При выработке творога также создаются благоприятные условия для развития молочнокислых стрептококков и действия протеолитических ферментов, что объясняется высокой буферностью среды. В готовом продукте обнаружены растворимые белковые и небелковые азотистые вещества, в том числе САК (от 18,2 до 25 мг%), повышающие биологическую ценность творога.

Еще более благоприятные условия для действия протеаз имеются в сырах, для которых протеолитический распад белков является главным фактором, определяющим созревание продукта.

Сыры. В процессе выработки и созревания сыров белки сырной массы распадаются с образованием многочисленных азотистых соединений под влиянием целого комплекса ферментов — сычужного фермента, плазмينا, ферментов молочнокислых бактерий (а также пропионовокислых бактерий и дрожжей).

После свертывания молока сычужный фермент расщепляет в большей степени α_2 -казеин по сравнению с β -казеином, так как первый содержит большое количество чувствительных к химозину связей. При этом происходит первичный неглубокий распад казеина с образованием высокомолекулярных полипептидов и пептидов, которые способствуют развитию молочнокислых бактерий (хотя последние могут гидролизовать и сами фракции казеина). При производстве сыров распад белков вызывают как внеклеточные, так и внутриклеточные протеазы бактерий.

При совместном действии на белки сычужного фермента и бактериальных ферментов эффективность каждого из них усиливается. Однако ведущая роль в ферментативном распаде белков сырной массы принадлежит молочнокислым бактериям. Поэтому для ускорения созревания сыров необходимо использовать закваски, составленные из культур с повышенной протеолитической активностью.

В отличие от термолабильного сычужного фермента, термостабильный нативный фермент молока плазмин преимущественно расщепляет β -казеин с образованием γ_1 -, γ_2 - и γ_3 -казеинов и фосфопептидов и в меньшей степени — α - и κ -казеин. Для работы плазмينا необходимо значение pH выше 6,0 и низкая концентрация (2% и ниже) в сырной массе внесенного хлорида натрия.

Таким образом, в процессе созревания сыра параказеиновый комплекс постепенно распадается на растворимые в воде пептиды различной молекулярной массы и свободные аминокислоты (САК). Содержание отдельных фракций азотистых соединений в различных сырах, по данным А. И. Чеботарева и З. Х. Диланяна, представлено в табл. 6.3.

Таблица 6.3. Содержание азотистых соединений в сырах различных групп, % общего азота

Сыры	Нерастворимый азот	Растворимый азот			
		всего	в том числе		
			белкового	пептидного	аминого и аммиачного
Твердые и полутвердые:					
швейцарский	75	25	8,5	В сумме 16,5	
советский	78	22	7,4	5,4	9,2
голландский	79,6	20,4	6,6	6,7	7,1
ярославский	77,3	22,7	9,5	5,7	7,6
латвийский	62,5	37,5	18,2	13,0	6,3
Мягкие:					
дорогобужский	41,2	58,8	30,0	23,4	5,4
рокфор	49,5	50,5	1,4	41,7	7,4
Рассольные:					
брынза	86,5	13,8	4,8	4,2	4,8
осетинский*	54,1	45,9	—	—	4,8
сулугуни	94,8	5,2	2,3	В сумме 2,9	

* Данные Северо-Кавказского филиала ВНИИМСа.

Как видно из табл. 6.3, содержание растворимых азотистых соединений в мягких сырах выше, чем в твердых. Это объясняется тем, что в мягких сырах содержится больше влаги и микрофлоры, вызывающей распад белков. Кроме того, в их созревании помимо молочнокислых стрептококков и палочек участвуют плесневые грибы и бактерии сырной слизи, выделяющие активные протеа-

зы. В мягких и полутвердых сырах среди продуктов распада белков преобладают пептиды, а в твердых — аминокислоты и аммиак.

Таким образом, при протеолизе в сырах накапливаются пептиды и САК, существенно влияющие на вкус готового продукта.

Образование вкусовых и ароматических веществ

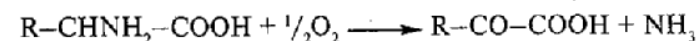
Накопившиеся в процессе протеолиза свободные аминокислоты могут оказывать влияние на вкус и запах молочных продуктов (сыров, кисломолочных продуктов), так как некоторые из них имеют выраженный вкус, например сладкий вкус имеют глицин, пролин, аланин, серин; горький — аргинин, гистидин, триптофан и лейцин; сладко-горький — валин, треонин, фенилаланин; кислый — глутаминовая и аспарагиновая кислоты, сернистый — цистин и метионин.

Вместе с тем более сильное влияние на вкус и запах молочных продуктов оказывают продукты дальнейшего превращения аминокислот (органические кислоты, альдегиды, амины и пр.).

К процессам диссимиляции аминокислот относятся реакции дезаминирования, переаминирования, декарбоксилирования и др.

Дезаминирование аминокислот. На первой стадии разложения аминокислот микроорганизмами происходит их дезаминирование, в ходе которого отщепляется α -аминогруппа. Процесс дезаминирования аминокислот в зависимости от условий среды может идти окислительным, гидролитическим и восстановительным путями. При этом образуются различные кето-, окси- и карбоновые кислоты: пировиноградная, пропионовая, α -кетоглутаровая, янтарная, изомасляная, изовалериановая, яблочная и др.

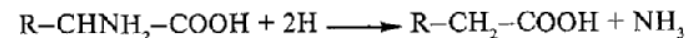
Окислительное дезаминирование сопровождается образованием кетокислот:



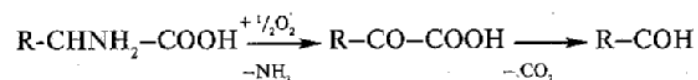
При гидролитическом дезаминировании образуются оксикислоты:



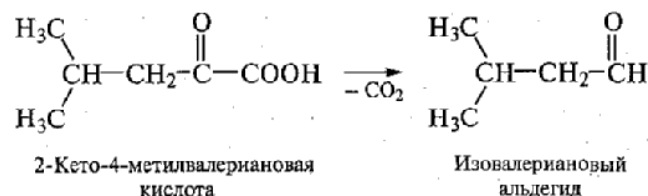
В результате восстановительного дезаминирования образуются карбоновые кислоты:



Наиболее часто разложение аминокислот молочнокислыми бактериями и другими микроорганизмами в молочных продуктах идет по пути окислительного дезаминирования, приводящего к образованию аммиака и α -кетокислот. α -Кетокислоты могут далее восстанавливаться в оксикислоты или подвергаться декарбоксилированию. Так, при дезаминировании аминокислот под действием некоторых штаммов *Lac. lactis*, дрожжей и микрококков образующиеся кетокислоты декарбоксилируются до соответствующих альдегидов:

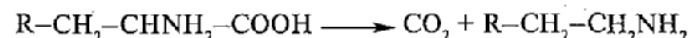


Таким образом, кетометилвалериановая кислота, образующаяся при дезаминировании лейцина, под воздействием декарбоксилазы превращается в изовалериановый альдегид:

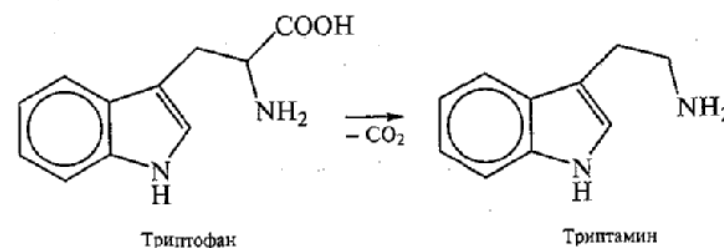
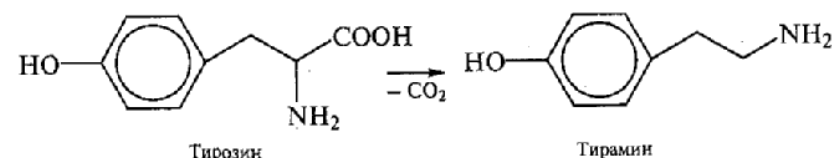
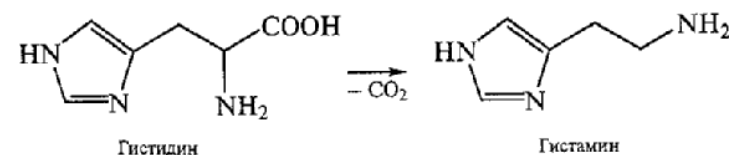
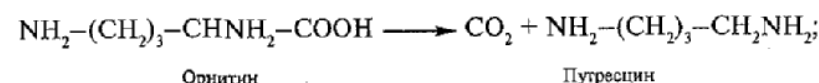
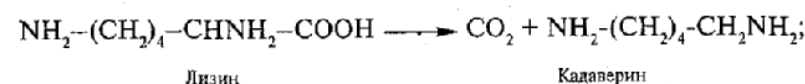
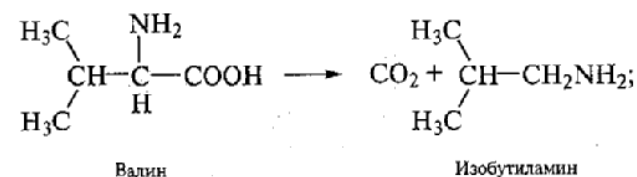


Аналогичным путем из валина образуется изомасляный альдегид, из аланина — уксусный альдегид, из фенилаланина — фенилуксусный и т.д.

Декарбоксилирование и другие изменения аминокислот. Важным биохимическим процессом, осуществляемым микроорганизмами при выработке разнообразных молочных продуктов, особенно сыров, является декарбоксилирование аминокислот, в результате которого образуется диоксид углерода (углекислый газ) и соответствующий амин:



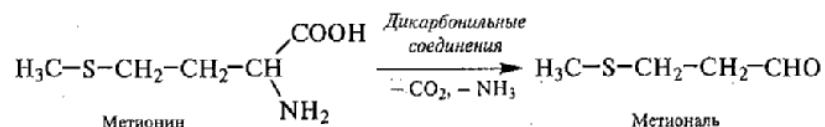
Например, при декарбоксилировании глицина образуется метиламин, γ -аминомасляной — пропиламин, валина — изобутиламин, лизина — кадаверин, орнитина — путресцин, гистидина — гистамин, тирозина — тирамин, триптофана — триптамин, например:



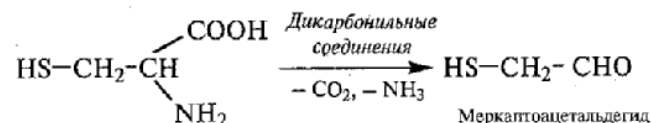
Данные амины обладают ярко выраженными вкусовыми свойствами. Многие из них имеют неприятный вкус и запах (аммиачный, рыбный и др.), однако при небольших концентрациях могут играть важную роль в формировании аромата некоторых сыров (российский, чеддер и др.).

Кроме процессов дезаминирования, переаминирования и декарбоксилирования возможны и другие ферментативные и неферментативные изменения аминокислот. Например, возможен ферментативный распад аминокислот при взаимодействии с дикарбонильными соединениями (пировиноградной, щавелевоуксусной кислотами и др.). При этом одновременно с декарбоксилированием аминокислоты происходит ее переаминирование с дикарбонильным соединением. В результате из аминокислоты образуется альдегид, а из дикарбонильного соединения — аминокетон, то есть идет реакция типа реакции разложения аминокислот по Штреккеру.

Так, важный компонент аромата сыров альдегид *метиональ* (3-метилтиопропаналь) образуется из метионина:



Аналогичным путем из цистеина образуется другой компонент аромата сыров — *меркаптоацетальдегид*:



Под действием ферментов бактерий *Brevibacterium linens* (а также гнилостных бактерий) в мягких слизневых сырах серосодержащие аминокислоты распадаются с выделением сероводорода, сульфидов, имеющих характерный запах.

ИЗМЕНЕНИЯ МОЛОЧНОГО ЖИРА И ФОСФОЛИПИДОВ

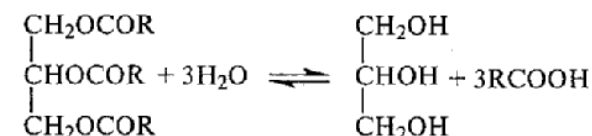
В процессе хранения молока, а также при выработке молочных продуктов молочный жир и другие липидные компоненты (главным образом фосфолипиды) подвергаются ферментативным и химическим изменениям с образованием различных химических соединений, оказывающих значительное влияние на органолептические свойства продуктов. В ряде случаев это нежелательные изменения,

приводящие к ухудшению вкуса и запаха продуктов или возникновению пороков.

Изменения молочного жира и фосфолипидов в молочных продуктах начинаются при их выработке и наиболее интенсивно протекают в процессе хранения, особенно при неблагоприятных условиях. Они могут иметь как биохимическую природу (идти под действием ферментов), так и химическую (изменяться под действием кислорода воздуха и света). Превращения липидов сводятся в основном к двум химическим процессам — гидролизу и окислению.

Гидролиз липидов

Гидролиз молочного жира. Процесс расщепления триацилглицеринов молочного жира на глицерин и жирные кислоты, вызываемый главным образом действием липаз, протекает следующим образом:



Гидролиз триацилглицеринов ускоряется под действием высоких температур, влажности, а также света. Продуктами ферментативного расщепления жиров являются ди-, моноацилглицерины и свободные жирные кислоты, преимущественно масляная, капроновая, каприловая, каприновая и лауриновая (см. гл. 2, «Ферменты»).

Ферментативный гидролиз молочного жира (*липолиз*) в сыром молоке является нежелательным процессом, так как образующиеся масляная и другие низкомолекулярные жирные кислоты могут вызывать различные пороки вкуса молока и молочных продуктов. Липолиз в процессе длительного хранения сырого молока при низких температурах протекает под действием нативных липаз и липолитических ферментов, выделяемых главным образом психротрофными бактериями. Степень гидролиза жира зависит от многих факторов: содержания свободного жира, активности нативных липаз, интенсивности механической обработки молока, обсемененности липолитической микрофлорой, продолжительности хранения и т.д.

Активно расщепляют молочный жир многие виды микрококков (*Micr. albidus*, *Micr. aureus*, *Micr. albocereus* и др.), спорообразующие и бесспорные палочки (*Bac. cereus*, *Serratia marcescens*, *Ps. fragii*,

Ps. fluorescens, *Achromobacter* и др.), дрожжи (*Sacch. ribis*, *Sacch. lactis*, *Candida macedoniensis*, *Torulopsis candida* и др.) и плесневые грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Cladosporium*, *Geotrichum* и др. (*Pen. chrysogenum*, *Asp. glaucus*, *Mucor mucedo*, *Geotrichum lactis* и др.).

Активация процесса липолиза с одновременным повышением концентрации свободных жирных кислот (СЖК) приводит к ухудшению вкуса и запаха не только молока, но и большинства молочных продуктов, особенно масла. Образование СЖК сопровождается увеличением кислотности жира, поэтому при выработке и хранении масла целесообразно создавать условия, позволяющие замедлить гидролиз жира.

Мерами предупреждения гидролитического прогоркания масла являются: исключение использования молока, подвергнутого липолизу, снижение обсемененности масла психротрофными бактериями и плесневыми грибами, соблюдение режимов пастеризации сырья, снижение продолжительности созревания сливок, тонкое диспергирование влаги в продукте и др.

Однако при выработке многих сыров, вследствие накопления СЖК, в том числе летучих жирных кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, изомасляной, масляной, изовалериановой, капроновой и каприловой кислот), органолептические свойства продукта улучшаются, поэтому необходимо усиливать липолитическое расщепление молочного жира.

Основными источниками липолитических ферментов при выработке сыров являются микроорганизмы заквасок (при хранении продуктов усиливается деятельность посторонней липолитической микрофлоры).

Липолитическая активность заквасочных культур изучена значительно хуже, чем липолитическая активность посторонней микрофлоры. Наиболее изучены молочнокислые и пропионовокислые бактерии и некоторые виды плесневых грибов. Особенно высокой липолитической активностью обладают многие штаммы плесневых грибов, например *Penicillium roqueforti* и *Rhizopus nigricans*, обуславливающие острый перечный вкус мягких сыров.

Молочнокислые и пропионовокислые бактерии имеют различную липолитическую активность.

Высокая и средняя липолитическая активность отмечена у *Lbm. helveticum*, *Lbm. lactis*, *Lac. cremoris*, *Lac. diacetylactis*, низкая — у *Lac. lactis* и *Str. thermophilus*. Пропионовокислые бактерии имеют более выраженную липазную активность. Наибольшей активно-

стью обладает подвид *P. scheremanni*, наименьшей — *P. freudenreichii* (М. С. Уманский).

Во всех сырах происходит ферментативный гидролиз молочного жира. Основным источником липаз являются, наряду с микрофлорой заквасок, поверхность сыра и молокосвертывающие препараты (сычужный фермент, препараты микробного синтеза — «Фромаза», «Супарен» и др.). Степень распада жира в твердых и мягких сырах неодинакова. В мягких сырах гидролиз жира протекает более интенсивно, в твердых (за исключением швейцарского и советского сыров) — значительно слабее. Во всех сырах обнаружены СЖК — масляная, капроновая, каприловая, каприновая, валериановая и др. В твердых сырах их содержание незначительно. Многие из них обуславливают характерные острые вкус и запах мягких сыров.

Гидролиз фосфолипидов. Лецитин, кефалин и другие фосфолипиды являются наиболее неустойчивыми липидными компонентами молока и молочных продуктов. Они подвергаются изменению как при гидролизе, так и в результате окисления. Гидролиз фосфолипидов может происходить при выработке и хранении сыра, масла и кислomолочных продуктов. Под действием фосфолипаз молочнокислых и пропионовокислых бактерий они гидролизуются с образованием лизофосфатидов, высокомолекулярных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, фосфатидных кислот, азотистых оснований и других соединений. Продукты гидролитического расщепления могут далее вовлекаться в различные вторичные реакции.

Так, насыщенные жирные кислоты $C_6...C_{12}$ могут подвергаться плесневыми грибами ферментативному окислению, которое происходит по типу β -окисления, причем в молочных продуктах оно идет не до конца, а останавливается на стадии образования высокомолекулярных метилкетонов.

Ферментативное окисление жирных кислот по типу β -окисления происходит в мягких сырах и сливочном масле. При этом образуются различные метилкетоны — метилпропилкетон (пентанон-2), метилбутилкетон (гексанон-2), метиламилкетон (гептанон-2), метилгептилкетон (октанон-2) и другие, некоторые из которых придают сырам определенные вкусовые качества, а в масле являются причиной прогоркания.

О фосфолипазной активности молочнокислых бактерий известно очень мало. М. С. Уманским изучена активность мезофильных молочнокислых стрептококков и лейконостоков. Высокая фосфолипаз-

ная активность отмечена у штаммов *Leu. cremoris*, средняя — у *Lac. lactis* и *Lac. diacetylactis*, низкая — у *Lac. cremoris*.

Фосфолипазная активность пропионовокислых бактерий им изучена весьма подробно. Выяснено, что подвид *P. globosum* обладает высокой активностью, подвид *P. scherzeri* имеет 53,3% штаммов с высокой активностью, 20% — со средней и 26,7% — с низкой активностью, а для подвида *P. freudenreichii* характерна низкая фосфолипазная активность.

Таким образом, для большинства молочных продуктов (масло, кисломолочные продукты, некоторые сыры, консервы и др.) гидролиз фосфолипидов нежелателен, так как обуславливает появление прогорклого и других посторонних привкусов. При выработке твердых сыров с низкой температурой второго нагревания следует использовать бактериальные закваски, содержащие молочнокислые бактерии с низкой фосфолипазной активностью. При производстве сыров с высокой температурой второго нагревания желательно использовать закваски, имеющие в составе пропионовокислые и молочнокислые бактерии с высокой фосфолипазной активностью. Для улучшения вкуса и аромата мягких сыров (рокфор и др.) также выгодно применять культуры микроорганизмов, обладающие высокой фосфолипазной активностью.

Окисление липидов и порча молочных продуктов

Окисление молочного жира и фосфолипидов молока вызывается ферментами, но чаще происходит химическим путем — под действием кислорода воздуха и света. Как правило, окисление липидов снижает биологическую ценность молока и молочных продуктов и часто вызывает их порчу.

Перекисное окисление жира. Под окислением жира следует понимать его глубокий распад с образованием перекисей (пероксидов), альдегидов, кетонов, оксикислот и других соединений, которые очень часто приводят к появлению в молочных продуктах нежелательных привкусов и запахов.

Перекисное окисление происходит в результате взаимодействия жира с молекулярным кислородом. Окислению подвергается в первую очередь свободный жир, не защищенный оболочкой, а из жирных кислот преимущественно окисляются ненасыщенные. Окисление свободных и связанных жирных кислот молекулярным кислородом проходит через цепные реакции с образованием промежуточных продуктов перекисного типа. Существенную роль в начальной стадии перекисного

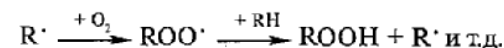
окисления играют свободные радикалы — радикалы, один из атомов которых имеет свободную валентность. Теория свободнорадикальных цепных реакций окисления липидов разработана акад. Н. Н. Семеновым на основе теории перекисного окисления Баха—Энглера.

Согласно современным представлениям образование свободных радикалов, приводящих к зарождению (инициированию) цепи окисления, происходит при отрыве атома водорода от реагирующей молекулы вещества (жир, жирная кислота): $RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$.

Инициатором цепных реакций могут быть металлы, кислород, ферменты, свет, различные типы излучения (ультрафиолетовое, радиация и др.) и т.п.

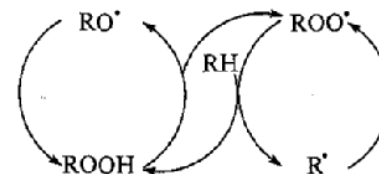
Далее активный радикал R^{\cdot} вступает в реакцию с молекулярным кислородом, образуя пероксидный радикал $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$. Пероксидный радикал, реагируя с новой молекулой окисляемого вещества, дает гидроперекись (гидропероксид) и новый свободный радикал $ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$.

Образовавшийся свободный радикал R^{\cdot} вновь реагирует с кислородом, то есть происходит продолжение (развитие) цепи*:



Молекулы гидропероксидов в свою очередь распадаются с образованием новых свободных радикалов: $ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + \cdot OH$. Когда концентрация гидропероксидов повышается, происходит их распад с образованием еще большего числа радикалов: $2ROOH \rightarrow ROO^{\cdot} + RO^{\cdot} + H_2O$. Эти радикалы способствуют зарождению новых цепей окисления, вызывая тем самым самоускорение процесса окисления жира.

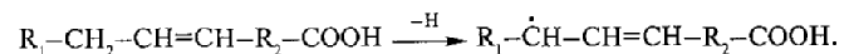
Таким образом, окисление жиров молекулярным кислородом можно представить схематически следующим образом (по Уильямсу):



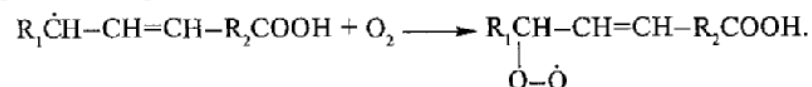
* Свободные радикалы могут также взаимодействовать с другими радикалами, образуя стабильные продукты и вызывая обрыв цепи окисления: $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RR$, $R^{\cdot} + ROO^{\cdot} \rightarrow ROOR$. Аналогично обрывают цепь окисления антиоксиданты.

Скорость окисления жира в первую очередь зависит от состава жирных кислот триацилглицеринов (причем свободные жирные кислоты окисляются быстрее связанных). Насыщенные жирные кислоты окисляются медленнее ненасыщенных, а полиненасыщенные — быстрее мононенасыщенных, что объясняется различной скоростью образования ими свободных радикалов.

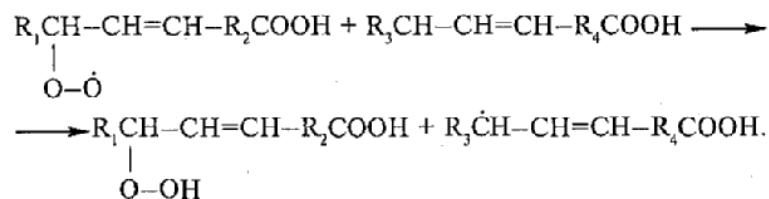
Окисление ненасыщенной жирной кислоты можно представить следующим образом. Вначале кислота под влиянием света или другого инициатора образуется свободный радикал



Свободный радикал взаимодействует с кислородом, образуя пероксидный радикал



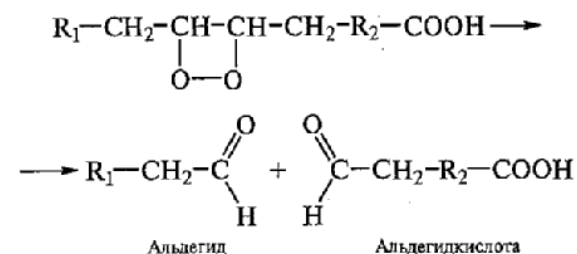
Пероксидный радикал отщепляет атом водорода от другой молекулы ненасыщенной жирной кислоты, образуя гидропероксид и новый свободный радикал, который продолжает цепную реакцию



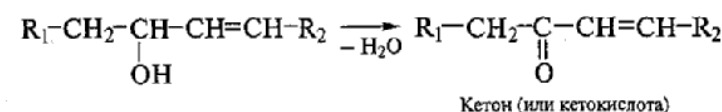
Следовательно, на первой стадии окисления образуются различные пероксиды и гидропероксиды, являющиеся неустойчивыми и высокоактивными соединениями. Первичные продукты окисления существенно не влияют на органолептические свойства продуктов. После их накопления в жире начинают протекать разнообразные реакции, в результате которых образуются вторичные продукты окисления, часто обладающие неприятным вкусом и запахом, — альдегиды, кетоны, моно- и дикарбоновые кислоты, эпоксиды, оксисоединения и т.д.

Одним из возможных механизмов, приводящих к образованию наиболее характерных продуктов окисления — альдегидов, являет-

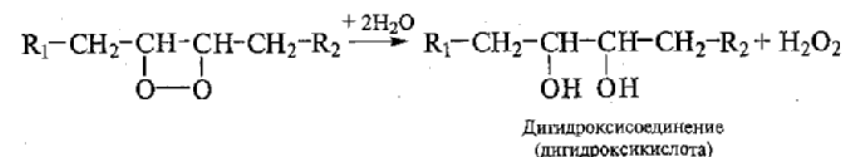
ся распад гидропероксидов или циклических пероксидов кислот по схеме



В результате распада образуются два альдегида, молекулярные массы которых меньше массы исходной кислоты. Образование насыщенных и ненасыщенных кетонов (и кетокислот) можно представить как результат дегидратации гидроксилов



Образование оксисоединений (дигидроксисоединений) может происходить при распаде циклических пероксидов

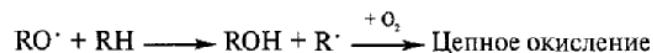
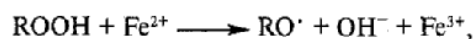


Таким образом, при окислении олеиновой и полиненасыщенных кислот могут образоваться низкомолекулярные насыщенные альдегиды — пентаналь, гексаналь, гептаналь, октаналь, нонаналь, малоновый диальдегид и другие мононенасыщенные и диненасыщенные альдегиды — пентен-2-аль, октен-2-аль, гептадиен-2,4-аль, декадиен-2,4-аль, а также насыщенные и ненасыщенные кетоны ($C_5 \dots C_{15}$). Многие из перечисленных альдегидов и кетонов обладают неприятным вкусом и в различных комбинациях могут придавать молочным продуктам посторонние привкусы. Так, *рыбный привкус* вызывают насыщенные и ненасыщенные альдегиды ($C_5 \dots C_{11}$), главным образом гексаналь, гептаналь и гептадиен-2,4-аль; *прогор-*

кль — гепталь и нональ; *салистый* — пенталь, гексаль, пентен-2-аль (и дигидроксистеариновая кислота). Ненасыщенный кетон октен-1-он-3 (виниламилкетон) является виновником *металлического привкуса* молочных продуктов, а кетон пентен-1-он-3 — *олеистого привкуса*.

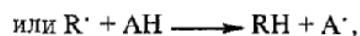
Состав образующихся продуктов и скорость окисления жира молекулярным кислородом зависят от целого ряда факторов: химического состава жира, температуры хранения, влажности и т.д. На процесс окисления жира влияют некоторые химические вещества, которые либо ускоряют его (*прооксиданты*), либо замедляют (*антиоксиданты*).

Скорость окисления жира увеличивается при повышении температуры, влажности, доступе в реакционную среду кислорода воздуха, света и т.д. Сильно ускоряют окисление жира металлы переменной валентности (Cu, Fe, Co, Mn и др.), которые относятся к основным прооксидантам. Их ускоряющее действие может заключаться, во-первых, в иницировании цепей окисления; во-вторых, возможный механизм ускорения окисления жиров может заключаться в катализировании процесса распада гидропероксидов, продукты которого дают начало новым цепям окисления:



Металлы проявляют прооксидантное действие только при малом содержании, в больших концентрациях они могут обрывать цепи окисления и замедлять окисление жира.

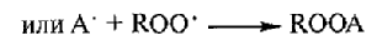
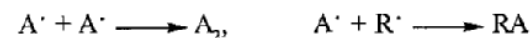
Задержку окислительной порчи продуктов вызывают так называемые *антиоксиданты*, или *антиокислители*. Действие антиоксидантов заключается во взаимодействии со свободными радикалами, ведущими цепи окисления. В результате этого происходит обрыв цепей окисления и на какой-то период времени задерживается процесс самоокисления жира:



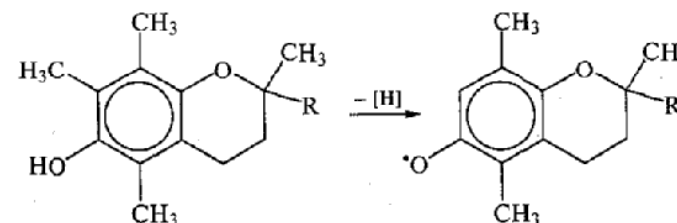
где A — антиоксидант.

Из приведенных реакций видно, что активные свободные радикалы ROO[•] и R[•] заменяются на малоактивные радикалы анти-

оксиданта A[•]. Последние подвергаются димеризации или вступают в реакцию с другими радикалами, образуя неактивные продукты:

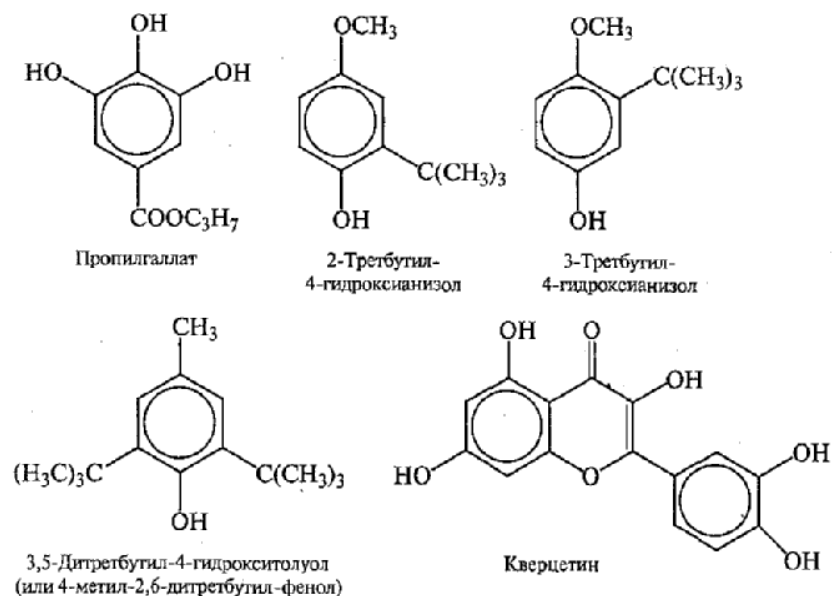


Известно большое количество соединений, обладающих сильными антиоксидантными свойствами. Одни из них содержатся в пищевых продуктах (естественные, или природные антиоксиданты), другие получают искусственно и вносят в продукты (синтетические антиоксиданты). Среди естественных антиоксидантов наиболее активными являются токоферолы, содержащие подвижный атом водорода, который может взаимодействовать со свободными радикалами R[•]. При потере атома водорода токоферолы образуют малоактивные радикалы, прерывающие цепь окисления:



К менее активным природным антиокислителям относятся аскорбиновая кислота, SH-соединения, β-каротин, лецитин и др. Кроме того, некоторые соединения могут усиливать действие естественных антиоксидантов. К таким соединениям, называемым *синергистами*, относится лимонная кислота, а также аскорбиновая и винная кислоты, лактаты калия и натрия, фосфолипиды. Их синергетическое действие заключается в восстановлении окисленных форм антиоксидантов или в связывании ионов тяжелых металлов в неактивные комплексы.

Из синтетических антиоксидантов наибольшую активность имеют соединения фенольного типа — эфиры галловой кислоты (пропилгаллат, октилгаллат, додецилгаллат и др.), бутилгидроксанизол (БОА), бутилгидрокситолуол (БОТ, ионол), кверцетин и др.



До недавнего времени синтетические антиоксиданты в РФ использовали только для защиты кулинарных, животных (свиного, говяжьего и др.) и рыбных жиров, сухого молока. В настоящее время появился отечественный антиоксидант *тонарол* (4-метил-2,6-дитретбутил-фенол, аналог ионола), который разрешено Госкомсанэпиднадзором вносить в сливочное масло для повышения его хранимостпособности.

Окисление фосфолипидов. Фосфолипиды относительно легко окисляются кислородом воздуха, особенно при наличии в молоке и молочных продуктах солей тяжелых металлов. В первую очередь окисляются фосфолипиды, находящиеся в плазме молока, затем — фосфолипиды оболочек шариков жира. Активное окисление фосфолипидов обусловлено высоким содержанием в их молекулах полиненасыщенных жирных кислот — линолевой, линоленовой и арахидоновой. Данные жирные кислоты окисляются кислородом воздуха с образованием пероксидов и карбонильных соединений, вызывающих ухудшение органолептических свойств молочных продуктов.

Как известно, фосфолипиды являются важными структурными компонентами оболочек шариков жира, поэтому их окисление будет способствовать дестабилизации жировой фазы и лучшей атакуемости жира кислородом воздуха.

Окислительная порча молочных продуктов. Возникновение пороков вкуса и запаха вследствие развития окислительных процессов характерно для молока (сырого и пастеризованного), сливочного масла, сухих молочных продуктов. В других продуктах (сгущенное молоко с сахаром, сгущенное стерилизованное молоко, некоторые виды сыров, сметана, творог и др.) интенсивность образования данных пороков невысокая и возрастает лишь в результате длительного хранения, особенно при воздействии кислорода и света.

Окисление липидов молока. В процессе длительного хранения молока при низких температурах, а также под воздействием светового излучения с длиной волны менее 500 нм в продукте возникают окисленные привкусы — «картонный» и «солнечный», которые иногда сопровождаются металлическим, рыбным и салыстым привкусами. Окисленные привкусы молока обуславливаются образованием альдегидов (этаналь, пропаналь, метиональ, пентаналь и др.), метилкетонов и спиртов.

Развитие окисленного привкуса в молоке ускоряют дестабилизация жировой фазы, ионы меди, железа, аскорбиновая кислота в малых концентрациях.

Дестабилизированный (свободный) жир содержит больше полиненасыщенных жирных кислот по сравнению с обычным жиром, поэтому скорость его окисления в 1,5...3 раза выше. Количество свободного жира в молоке зависит от времени года, степени механического воздействия при хранении и других факторов.

Как известно, металлы являются основными прооксидантами, ускоряющими окисление липидов. Прооксидантными свойствами также обладает аскорбиновая кислота в малых количествах.

Предотвращению появления окисленного привкуса в молоке способствуют снижение степени механического воздействия при хранении, устранение действия света, внесение в молоко аскорбиновой кислоты (в количестве 25...50 мг на 1 кг), β-каротина, низина, пастеризация при высоких температурах и гомогенизация молока.

Окисление сливочного масла. Образование пероксидов, альдегидов, кетонов, оксикислот и других соединений при окислении липидов сливочного масла в процессе выработки и особенно при хранении приводит к снижению его качества, биологической ценности и возникновению пороков вкуса и запаха — салыстого, прогорклого, рыбного, металлического и олеистого. Границы перекисных чисел для молочного жира не установлены. Как показывает практика, перекис-

ные числа стойкого молочного жира (масла) находятся в пределах от 0,03 до 0,08% I_2 (или немного выше). При окисленности жира по пробе на содержание малонового диальдегида с 2-тиобарбитуровой кислотой (2-ТБК) образцы молочного жира считаются свежими при величине оптической плотности (при длине волны 535 нм), равной 0,110...0,064 ед. на 1 г жира.

Скорость и направленность процесса окисления, а следовательно, и стойкость сливочного масла при хранении зависят от многих факторов. К ним относятся: химический состав, структура масла, объем и состав плазмы, ее дисперсность, содержание в масле воздуха, металлов, хлорида натрия, молочной кислоты, естественных и синтетических антиоксидантов, вид упаковочных материалов, температура хранения.

Химический состав молочного жира значительно влияет на стойкость масла при хранении, особенно содержание в нем полиненасыщенных жирных кислот (линолевой, линоленовой и арахидоновой). Их содержание зависит от времени года (повышается весной, понижается осенью и зимой). Чаще всего нестойко при длительном хранении масло, выработанное из весеннего молока.

Окислительная порча масла протекает, главным образом, на границе фаз жир—вода, жир—воздух. Следовательно, стойкость масла при всех прочих условиях зависит от степени диспергирования влаги (плазмы) и содержания в нем воздуха. С увеличением степени диспергирования влаги устойчивость масла к процессу окисления снижается. Масло, выработанное методом преобразования высокожирных сливок, характеризуется наиболее тонким распределением влаги. Поэтому в процессе хранения при низких отрицательных температурах (-18°C) оно менее устойчиво, чем масло, полученное сбиванием сливок, характеризующееся более крупными каплями плазмы. Однако оно обладает повышенной устойчивостью при более высоких минусовых (-5°C) и плюсовых температурах, когда имеют место не только химические, но и ферментативные процессы.

Металлы, особенно медь, снижают устойчивость масла к окислительной порче. Установлено, что масло при содержании меди 0,4 мг/кг приобретает через 3 мес хранения (при температуре -18°C) рыбный привкус, а при количестве 1,5...2 мг/кг быстро снижает свое качество (Л. Н. Ловачев и др.).

К факторам, влияющим на стойкость масла при хранении, относится содержание в нем антиокислителей (антиоксидантов), за-

держивающих окисление жира. Масло летней выработки, богатое естественными антиокислителями (токоферолами, β -каротином, SH-группами) более стойко при хранении, чем масло, выработанное зимой.

Для повышения стойкости масла при длительном хранении необходимо снижать загрязненность сливок и масла медью и железом, вносить β -каротин и синтетический антиоксидант тонарол в количестве 0,05...0,020% к массе жира, предохранять его от контакта с воздухом, светом, влагой, применять в качестве упаковочных материалов полимерные мешки-вкладыши, алюминиевую кашированную фольгу и другие газо-, свето- и влагонепроницаемые материалы (Ф. А. Вышемирский и др.).

Окисление сухих молочных продуктов. Окисление липидов сухого цельного молока (СЦМ) и других сухих продуктов является одним из видов порчи, которое приводит к ухудшению их органолептических свойств и снижению биологической ценности. Окисленный, салитый и другие привкусы СЦМ могут быть вызваны большим содержанием в продукте воздуха (более 0,1%), свободного жира (выше 9%), солей меди и железа (более 10 мг/кг сухого вещества молока).

Количество воздуха в СЦМ обусловлено размерами частиц, содержание свободного жира — количеством дестабилизированного жира в сырье. Оба показателя зависят от режимов сгущения, распыления и сушки молока, скорости охлаждения продукта после выхода из сушильной башни, вида упаковки, температуры хранения и влажности воздуха и т.д.

Устойчивость сухих продуктов к окислению можно повысить путем внесения антиоксидантов (с добавлением их синергистов или без них) — кверцетина, эфиров галловой кислоты, бутилгидрокситолуола, бутилгидроксианизола и других, а также осуществления гомогенизации сгущенного молока перед сушкой, хранения продуктов в атмосфере азота (И. А. Радаева и др.; Л. В. Чекулаева и др.).

Контрольные вопросы

1. Расскажите о молочнокислом брожении глюкозы.
2. Какие виды брожения наряду с молочнокислым брожением вы знаете? В каких продуктах они происходят?
3. Дайте механизм образования ацетальдегида и диацетила.
4. Расскажите о кислотной коагуляции белков и гелеобразовании.

5. Что вы знаете о распаде казеина в сыром молоке и при выработке кисломолочных продуктов и сыров?
6. Дайте механизм сычужного свертывания молока.
7. Какие изменения аминокислот происходят при выработке молочных продуктов?
8. Расскажите о липолитической активности посторонней микрофлоры и заквасочных культур.
9. Что происходит при перекисном окислении молочного жира?
10. Что вы знаете об окислительной порче молочных продуктов?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Горбатова К. К. Биохимия молока и молочных продуктов. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. — 344 с.
- Горбатова К. К. Химия и физика белков молока. — М.: Колос, 1993. — 192 с.
- Зобкова З. С. Пороки молока и молочных продуктов и меры их предупреждения. — М.: Молочная промышленность, 1998. — 76 с.
- Крусь Г. Н., Шалыгина А. И., Волокитина З. В. Методы исследования молока и молочных продуктов. — М.: Колос, 2000. — 368 с.
- Пищевая химия: Учебник для вузов / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова и др.; Под ред. А. П. Нечаева — 2-е изд., перер. и испр. — СПб.: ГИОРД, 2003. — 640 с.
- Попов С. М. Клеточные механизмы регуляции секреторного процесса в молочной железе. — СПб.: Изд. ЛГУ, 1989. — 201 с.
- Состав и свойства молока как сырья для молочной промышленности: Справочник / Н. Ю. Алексеева, В. П. Аристова, А. П. Патратий и др.; Под ред. Я. И. Костина. — М.: Агропромиздат, 1986. — 239 с.
- Справочник технолога молочного производства. Технология и рецептуры в 4-х томах (Т. 1. Цельномолочные продукты. Т. 2. Масло коровье и комбинированное. Т. 3. Сыры. Т. 4. Мороженое) — СПб.: ГИОРД, 2003.
- Степаненко П. П. Микробиология молока и молочных продуктов: Учебник для вузов. — Сергиев Посад: ООО «Все для Вас-Подмосковье», 1999. — 415 с.
- Тёпел А. Химия и физика молока. — М.: Пищевая промышленность, 1979. — 623 с.
- Химический состав пищевых продуктов. Кн. 2: Справочник / Под ред. И. М. Скурихина и М. Н. Волгарева. — М.: Агропромиздат, 1987. — 360 с.
- Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий и др. — 3-е изд., перер. и доп. — М.: Колос, 1992. — 448 с.
- Шидловская В. П. Органолептические свойства молока и молочных продуктов. — М.: Колос, 2000. — 280 с.
- Шидловская В. П. Ферменты молока. — М.: Агропромиздат, 1985. — 152 с.

АЛФАВИТНО-ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Азотистые гетероциклы 140, 213
Активность воды (a_w) 52...54, 214, 221
Аланин 64, 251, 253
Алкогольдегидрогеназа 107
Альбумин сыворотки крови 19, 33, 55...56, 58, 69, 71
Альгинаты 140
Альдегиды 25, 61, 107, 108, 146, 165, 213, 215, 253...254, 262...263
Альдолаза 105, 120, 227, 229
Амадори перегруппировка 95, 210, 212
Амилаза 45, 106, 116
Аминокислоты 57
 вкус 253
 дезаминирование 253...254
 декарбоксилирование 120, 254
 незаменимые 13
 свободные (САК) молока 75, 250
Аминомасляная кислота 254
Амины 146, 184, 253...254
Аммиак 74...75, 131, 173, 184, 254
Ангиогенин 42, 115
Андрогены 19, 129
Андростендион 129
Антибиотики 18...19, 132...135
Антиокислители (антиоксиданты) 199, 222, 264...266, 269
Антитела 40
Арабиноза 211
Арахидоновая кислота 15, 79, 82, 131, 266

Аргинин 60, 75, 251, 253
Арилэстераза 114
Ароматические вещества 177, 184, 228...229, 235, 253...256
Аскорбиновая кислота (витамин С) 45, 48, 126, 172, 177, 267
Аспарагиновая кислота 60, 252
Афлатоксины 143...144
Ацетальдегид (этаналь) 107...108, 139, 184, 213, 225, 236...237, 254
N-Ацетилгалактозамин 97
N-Ацетилглюкозамин 38, 97...98, 161
N-Ацетилнейраминавая (сиаловая) кислота 60, 67, 72, 97, 161
Ацетон 213, 225, 229
Ацетон 25, 184, 213, 228
Ацетомолочная кислота 239...240
Ацидофилин 180, 243
Ацилглицерины 76...77, 257

Б

Бактериальные токсины 144
Бактофугирование 12, 199, 202
Безопасность молочных продуктов 13, 132...133, 136, 146
Белки молока (см. также по названиям) 13, 19, 23, 33, 43, 54...74, 191, 197...198, 202, 212
 аминокислотный состав 57...58
 биологическая ценность 13, 57
 биологические функции 54, 56
 биосинтез 33...34

Алфавитно-предметный указатель

гидролиз 245...248, 250
гидрофобность 58...59
классификация 54...56
перевариваемость 13
структура 58...59
функциональные свойства 14, 55...56
Бензальдегид 213
Бенз(а)пирен 19...20, 142
Биосинтез лактозы 37...38
Биотин (витамин Н) 127
Бифидогенные факторы (см. *Пребиотики*)
БОА (бутилгидроксианизол) 265
БОТ (бутилгидрокситолуол) 265
Брожение углеводов 96, 120, 224...234
 маслянокислородное 96, 234
 молочнокислородное 96, 120, 225...231
 гетероферментативное 229, 244
 гомоферментативное 226
 пропионовокислородное 96, 233
 спиртовое 96, 120, 231...233
Буйволиное молоко 43, 174
Бутерофилин 161
Бутиленгликоль (бутандиол) 239
Буферная емкость 47, 171...176
Буферные системы 174...176
В
Вакциновая кислота (11-транс-октадееновая) 79, 82
Валериановая кислота
Валин 64, 75, 252...253
Витамины (см. также по названиям) 16, 19, 22, 33, 45, 120, 195, 199, 222
 водорастворимые 19, 121...128
 жирорастворимые 15, 19, 76, 87, 90, 121...123
Вода (влажность) 19...20, 50...54, 196...197
 свободная 50, 196...197
 связанная 50...52, 197
Вязкость 22, 170...171, 180, 218, 242...243
Г
Газы 19, 96, 131, 234, 244
Галактоза 15, 89, 93, 96, 98, 211, 224

Галактозамин 97
β-Галактозидаза 96, 105...106, 115
Ганглиозиды 76, 88
Гексахлорциклопексан (ГХЦГ, гексахлоран) 137
Гексозамины 72
Гелеобразование 14, 241...242
Гепталь 263...264
Гидратная оболочка 51...52
Гидрогенизированные жиры 83
Гидропероксиды жирных кислот 263
Гидроксикислоты (оксикислоты)
Гидролазы 19, 105, 111
Гипотиоцианат 110
Гиппуровая кислота (N-бензоилглицин) 75
Гистамин 146, 254
Гистидин 60, 253
Гликолиз (гликолитический путь расщепления углеводов) 34, 36, 226, 229, 231
Гликолипиды 76, 87
Гликомакропептиды 14, 60
Гликопротеиды 38, 97, 161
Глицеральдегид 213
Глицериды (см. *Ацилглицерины*)
Глицин 236, 251
Глутаминовая кислота 58, 60, 252
Глюкоза 15, 38, 93, 96, 98, 224...227
Глюкозамин 97
Гомогенизация молока 165, 170, 180, 199...200, 203...204
Гормональные препараты 18, 135
Гормоны 19, 31, 33, 128
Градусы кислотности молока 172
Д
Дегидроаскорбиновая кислота 127, 177
Дегидрогеназы 107
Дегидрохолестерин 76, 91
Дезоксиниваленол 144
Декстраны 98, 244
Денатурация 206

Диацилглицерины 177, 179, 184, 213, 225, 229, 238
 Диметиламин (НДМА) 140
 Диметилсульфид 25, 184
 Диоксины 19...20, 142
 Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) 137

Ж

Железо 16, 56, 103...104, 161, 179, 264
 Женское молоко 41...46, 58, 100, 198
 Жир молока 22, 27, 33, 43, 45, 47, 160
 биосинтез 36...37
 гидролиз (см. также *Липолиз*) 257...259
 окисление 260...266
 физико-химические свойства 84...87
 Жирные кислоты (см. также по названиям) 19, 28, 76, 146, 184
 биосинтез 35...36, 80
 насыщенные 19, 80
 ненасыщенные 19, 45, 48, 80
 полиненасыщенные 14, 45, 49, 80
 семейства омега-3 12, 46
 семейства омега-6 12, 46, 82
 свободные (СЖК) 23, 29, 76, 78, 172, 190, 194...195, 258...259
 трансизомеры 14, 82, 83

З

Заменители молочного жира 83
 Замораживание молока 190, 196...199
 Зеараленон 144
 Зола 99

И

Изобутиламин 254
 Изовалериановая кислота 258
 Изовалериановый альдегид 213, 254
 Изолейцин 58
 Изомасляная кислота
 Изомасляный альдегид 213
 Иммуноглобулины 19, 22...23, 33, 40, 45, 56, 69, 71...73, 206
 Иод 16, 103...104
 Иодказеин 61

Ионол (см. *БОТ*)

Й

Йогурт 98, 124, 133, 228, 237...238, 251

К

Кадаверин 146, 255
 Кадмий 103...104, 139
 Казеин 19, 20, 24, 33, 45, 58...67, 69, 148
 коагуляция
 кислотная 159, 163, 242
 сычужная 159, 163, 248
 термокальциевая 150
 мицеллы 21, 23, 24, 45, 47, 59
 модели 154...156
 Мора 154
 Слаттери 154...155
 Уолстра 155...156
 Шмидта 154...155
 физико-химические свойства 60...62
 фракционный состав 24, 60, 62...67, 153
 α_s -Казеин 61...62, 153
 α_{s2} -Казеин 61, 64, 153
 β -Казеин 56, 62, 64, 117, 153, 191...193
 κ -Казеин 62, 67, 158, 187
 γ -Казеин 23, 28, 47, 56, 64, 117, 192, 246
 Казеинаткальцийфосфатный комплекс (ККФК) 51, 153, 248
 Казеинаты 14, 61, 153
 Казеины
 Калий 39, 99, 102, 165
 Кальций 16, 20, 39, 56, 69, 99...100, 123
 в составе казеина
 ионизированный 39, 46, 47, 70
 Кальциферол 27, 122
 Каприловая кислота 82, 257...258
 Каприновая кислота 82, 257
 Капроновая кислота 77, 82, 257...258
 Карбонильные соединения 89, 184, 235, 256, 266
 Карбоновые кислоты 107, 235
 Карбофос 137
 Карнитин 128

Каротин 22, 46, 91...92, 121, 265, 267
 Каталаза 19, 22, 28, 105...106, 110
 Кверцетин 222, 265...266, 269
 Кетоглутаровая кислота 253
 Кетоз 21, 26
 Кетоны 25, 146, 213, 215, 262
 Кефалин 87
 Кефир 14, 98, 124, 177, 231, 243, 250
 Кисломолочные продукты 17, 47...48, 50, 61, 98, 259
 Кислотность молока 46...48, 171...175
 активная 171, 174
 титруемая 171...174
 Кобылье молоко 43...45, 48
 Козье молоко 43...47
 Копреципитаты 14
 Креатин 75
 Креатинин 75
 Криоскопическая температура 196
 Ксантиноксидаза 19, 22, 45, 56, 105...108, 161
 Ксантофиллы 91
 Кумыс 48, 231, 250...251

Л

Лактаза (см. β -Галактозидаза)
 α -Лактальбумин 19, 20, 33, 38, 45, 56, 58, 69, 117, 150, 206...208
 Лактатдегидрогеназа 107
 Лактит (лактитол) 94, 95
 β -Лактоглобулин 19, 20, 27, 33, 56, 58, 69, 117, 150, 206, 209
 Лактоза (молочный сахар) 15...16, 20, 22...23, 27, 33, 43, 45, 48, 56, 93, 168, 181, 210, 220, 224
 биосинтез 37, 38
 гидролиз 96
 кристаллизация 94, 168, 221...222
 физико-химические свойства 94...96
 формы 23, 24, 168
 Лактозосинтаза 37, 38, 120
 Лактоны 213, 222
 Лактопероксидаза 19, 22, 56, 105, 109
 Лактопероксидазная система 42, 109

Лактоферрин 22, 33, 42, 45, 56, 58, 73
 Лактулоза 15, 95, 210...211
 Лауриновая кислота 77, 82, 86, 257
 Левомецетин 133, 135
 Лейкоз 21, 27
 Лейкоциты 22, 23, 27...28, 41
 Лейцин 58, 64, 75, 251
 Лецитин (см. *Фосфатидилхолин*)
 Лиазы 105, 120
 Лизин 13, 58, 60, 214, 253
 Лизиноаланин 146, 214
 Лизоцим 19, 22, 33, 41, 46, 56, 105...106, 116
 Лимонная кислота (цитрат)
 Линолевая кислота 77, 79, 82, 266
 Линоленовая кислота 79, 266
 Липазы 19, 23, 28, 45, 105...106, 111
 нативные 112, 257
 микробные 112...113
 Липиды 19, 20, 35, 193, 198...199, 215, 221
 Липолиз (молока) 78, 181, 193, 257
 Липопротеидлипаза 56, 105...106, 111...112
 Липопротеиды 35

М

Магний 16, 56, 99, 101...102
 Макроэлементы 99
 «Максилакт» (препарат) 115
 «Максирен» (препарат) 119...120
 Малоновый диальдегид 263, 268
 Мальтол 213
 Манноза 97
 Марганец 103
 Масло сливочное 15, 17, 21, 90, 123, 160, 165, 195
 Масляная кислота 26, 77, 82, 195, 257...258
 Маслянокислое брожение 233
 Мастит 21, 27...28, 30, 102
 Медь 139, 103, 104, 161, 179, 268
 Меланоидины 96, 146, 211
 Мембранная липаза 112

Мембранные методы обработки 12, 199, 204
 Металлический привкус 262
 Метилкетоны 259, 267
 Метионин 256
 Метионин 13, 75, 248, 253
 Микотоксины 143
 Микроэлементы 19, 22, 99, 102...104
 Миристиновая кислота 79, 80, 82
 Молибден 103, 108
 Молочная кислота 96, 172, 178, 225...228
 D-форма 226...228
 L-форма 226...228
 Молозиво 21...23, 73, 122
 Молочный жир 14, 20, 77
 Молочный камень 215
 Мочевая кислота 75, 107, 108
 Мочевина 74
 Моющие и дезинфицирующие вещества 145
 Муравьиная кислота 96, 258
 Мышьяк 103, 104, 139

Н

Натрий 39, 99, 102, 165
 Небелковые азотистые вещества 19, 74...76
 Ниацин (никотиновая кислота, витамин PP) 125
 Низин 267
 Никель 103
 Нитраты 18, 19, 140...141
 Нитриты 18, 19, 140...141
 Нитрозамины 140
 Нональ 263...264
 Нуклеотиды 12, 76

О

Обезжиренное молоко 90
 Оболочка шариков жира (ОШЖ) 37, 108, 160...164, 181, 216...217
 Овечьё молоко 43...44, 47
 Окислительно-восстановительный

потенциал 177
 β -Оксибутират (β -оксимасляная кислота) 25, 35
 Оксидазы 107
 Оксидоредуктазы 19, 105, 107
 Оксиметилфурфурол 146
 Окситетрациклин 134
 Окситоцин 19, 31, 128
 Октаналь 263
 Олеиновая кислота (*цис*-октадеценная) 77, 79, 80, 82
 Олигосахариды 19, 38, 56, 67, 93, 97, 98
 Олово 104
 Органические кислоты 96, 165, 253
 Органолептические свойства молока 21...22, 27, 170, 184
 Орнитин 254
 Оротовая кислота 75, 128
 Осмотическое давление 166, 170...171, 181
 Охратоксины 144

П

Пальмитиновая кислота 77, 79, 80
 Пангамовая кислота 128
 Пантотеновая кислота 124
 Параказеин 249
 Пара-к-казеин 67, 248
 Пастеризация 167, 170, 180, 193
 Патулин 144
 Пахта 90, 180, 196
 Пенициллин 133...135
 Пенообразование 181
 Пентаналь 262...263
 Пентозофосфатный путь 228
 Пепсин 105...106, 118
 Пептиды 74
 Перезтерификация жиров 83
 Пероксиды (перекиси) жирных кислот 146, 262
 Пероксидаза 109
 Пероксид водорода 108...109, 111
 Пестициды 18, 19, 137, 139

Пигменты 19, 33, 77
 Пиразин 213
 Пиридоксин 125
 Пировиноградная кислота 107, 177, 225...226, 233, 254
 Пируватдекарбоксилаза 107, 120
 Пищевая ценность составных частей молока 13...17
 Плазменная липаза 112
 Плазма молока 168
 Плазмин 56, 69, 105...106, 117, 161
 Плотность 46...48, 170, 179...180
 Полипептидные цепи 59
 Полихлорбифенилы (ПХБ) 142
 Пороки вкуса и запаха молока и молочных продуктов 29, 105, 168, 185, 267
 Пробиотики 12, 15, 95
 Привкусы молока 23, 185, 267
 горький 25, 185
 картонный 268
 кормовой 21, 25...26, 195
 коровий 25
 металлический 264, 267
 окисленный 113, 185, 267
 олеистый 264, 267
 прогорклый 185, 195, 263...264, 267
 рыбный 113, 195, 263, 267...268
 салистый 264
 солнечный 267
 Пробиотики 15, 45...46
 Пролактин 19, 31, 128
 Пролин 58, 64, 251
 Прооксиданты 264, 267
 Пропанол 25
 Пропилгаллат 265...266
 Пропионовая кислота (пропионат) 254
 Пропионовый альдегид 213
 Простагландины 131
 Простокваша 180, 243, 250
 Протеазы (протеиназы) 45, 116
 нативные 117
 микробные 117...118
 Протеозо-пептоны 56, 64, 73
 Протеолиз 177, 246, 250

Путресцин 146, 253

Р

Радиоактивное загрязнение 19...20, 139
 Рамноза 244
 Растительные масла (состав) 81
 Реакция Майара 61, 210...213, 220...221
 Реакция Штреккера 213, 256
 Редуктазная проба 29, 107
 Ренатурация белка 71
 Ретинол (витамин А) 45, 49, 56, 121
 Рибонуклеаза 105, 115
 Рибофлавин (витамин B₂) 16, 124
 Ртуть 138

С

Свинец 104, 138
 Свободный жир в молоке 257, 267
 Сгущенное молоко 53, 168, 198, 211, 218...221
 Севин (карбамат) 137
 Селен 16, 103...104
 Сенсорные свойства (см. *Органолептические свойства молока*)
 Сепарирование 200, 202
 Серин 58, 60, 88, 251
 Сероводород 256
 Сиаловая кислота (см. *N-Ацетил-нейраминная кислота*)
 Синергизм 265, 269
 Синерезис 242
 Ситостерины 76, 91
 Сквален 76, 92
 Сметана 98, 122, 133, 180, 243, 267
 Сливки 122, 133, 160, 165, 201
 Соевые белки 14
 Соланилин 142
 Солевое равновесие молока 102
 Соли молока 195, 199, 202, 215, 218
 Соматотропин 129
 Соматические клетки 28...30, 41
 Соматотропин 19, 129

- СОМО 20...21
 Спирты 25, 96
 Стародойное молоко 21...23, 73
 Стеариновая кислота 77, 79...80
 Стерилизация 167, 205
 Стерины (стеролы) 76, 87, 90
 Стрептомицин 133
 Стронций 103, 139
 Сульфаниламиды 135
 Сульфгидрильные (SH-) группы
 Сульфиды 25, 256
 Сульфонол 146
 «Супарен» (препарат) 119...120
 Сухое молоко 20, 141, 179, 211, 219...221
 Сухой остаток (молока) 20...21, 28
 Сфингомиелин 76, 88...89, 160
 Сыворотка 165...168, 180, 195
 Сывороточные белки 19, 22...23, 27...28, 45, 67, 205...206
 Сыры 14...17, 21, 47...48, 50, 61, 119...120, 122, 141, 160, 179, 244, 251...253, 258...260
 Сычужная свертываемость 21, 23...24, 29, 47, 101, 188, 189
 Сычужно-вялое молоко 27, 188
 Сычужный фермент 105, 119
- Т**
- Тагатола 97, 212
 Таурин 12, 46, 58
 Творог 14...17, 124, 160, 177, 251
 Теплопроводность 183
 Термизация молока 193
 Термостойчивость молока 21, 23, 29, 46...47, 163, 186, 209
 Терпены 76, 87, 91
 Технологические свойства молока 21...24, 26, 46, 69, 170, 185
 Тиамин (витамин В₁) 123
 Тиксотропия 242
 Тиоцианат 109
 Тирамин 146
 Тирозин 61, 75, 254
- Тироксин 19, 130, 131
 Токоферол (витамин Е) 123
 Т-2 токсин 144
 Токсичные элементы 19...20, 138
 Тонарол 266
 Треонин 98, 236, 252
 Триацилглицерины (триглицериды) 19, 35...37, 76...78, 83...84, 87, 216, 257
 Триптамин 254
 Триптофан 13, 125, 251
- У**
- Углекислый газ (диоксид углерода) 131, 172, 244
 Удельная теплоемкость 183
 Уксусная кислота (ацетат) 108, 131, 232, 258
 Ультрафильтрация (молока) 204...205
- Ф**
- Фенилаланин 67, 75, 247, 252... 254
 Фенилукусный альдегид 254
 Ферменты 19, 22, 33, 105, 108...120, 195, 199, 202, 223
 Физико-химические свойства жиров 29, 84...87
 казеина 60...62
 лактозы 94...96
 Фолаты (фолиевая кислота) 126
 Формальдегид 61
 Фосфатазы 29, 105...106, 161
 Фосфаты кальция 100, 150, 153, 166
 Фосфатидилсерин 76, 88, 160
 Фосфатидилхолин (лецитин) 76, 87
 Фосфатидилэтаноламин (кефалин) 76, 87, 160
 Фосфолипазы 106, 113
 Фосфолипиды 15...19, 22, 37, 76, 87...90, 160, 246, 256...257
 гидролиз 259
 окисление 89, 266
 Фосфор 20, 56, 101, 123
 Фосфорная кислота 60, 62, 67
 Фосфолипиды 14, 16

- «Фромаза» (препарат) 109, 119...120
 Фруктозолизин 212
 Фруктозофосфатный путь расщепления углеводов 226
 Фтор 103
 Фукоза 97...98
 Фурфурол 146, 213
- Х**
- Химозин 14, 106, 118...120, 188, 246
 Хлориды (хлор) 20, 23, 39, 102, 165, 182
 Хлорофос 137
 Хлортетрациклин (биомицин) 134
 Холестерин 19, 76, 90...91, 161
 Холин 88, 128
 Хранение молока 78, 103, 105, 211, 131, 180, 197...199, 223, 256
- Ц**
- Цезий 139...140
 Цереброзиды 76, 88
 Цианкобаламин (витамин В₁₂) 16, 126
 Цинк 16, 103
 Цистеин 58, 64, 70, 177
 Цистин 13, 177, 252
 Цитраты 99...100, 165...166, 172, 231, 238, 244
- Ч**
- Число жира 85
 иодное 86
 кислотное 84
 омыления 84
 перекисное 84
 Поленске 86
 Рейхерта-Мейссля 36, 86
 тиобарбитуровое 268...269
 ЧУБ (показатель чистой утилизации белка) 13
- Ш**
- Щавелевоуксусная кислота 233
 Щелочная фосфатаза 114
- Э**
- Экзополисахариды (ЭПС) 98, 243...244
 Элаидиновая кислота 79, 82
 Электропроводность 29, 166, 170...171
 Эндотоксины 145
 Энтеротоксины 88
 Эруковая кислота 80...81, 86
 Эстрадиол 129...130, 136
 Эстеразы 114
 Этанол 25
 Этаноламин 88
- Я**
- Яблочная кислота 228, 253
 Янтарная кислота 228, 233, 253

УКАЗАТЕЛЬ ЛАТИНСКИХ НАЗВАНИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ

A

Acetobacter 233
Achrobacter 112, 193, 258
Alcaligenes 53, 112, 118, 193
Aspergillus 53, 112, 143...144, 246, 258
 flavus 143
 glaucus 258
 parasiticus 143

B

Bacillus 53, 113
 cereus 114, 145, 246, 258
 megatherium 246
 mesentericus 246
 mycoides 114, 246
 subtilis 246
Bifidobacterium
 adolescentis 230
 bifidum 230
 longum 230
Brevibacterium linens 246, 250

C

Candida 53, 113
 macedoniensis 258
 mycoderma 246
Cladosporium 53, 258
Clostridium 53, 113, 234
 butyricum 234
 perfringens 145, 246
 putrificum 246
 tyrobutyricum 234

E

Endothia 120
Enterobacter 53, 135
Enterococcus liquefaciens 246
Escherichia 53, 109, 145
 coli 42, 73, 88, 110, 114...115, 178, 228, 246

F

Fabospora 232
Flavobacterium 118
Fusarium 143...144

G

Geotrichum lactis 258

K

Kluyveromyces lactis 115...116

L

Lactobacterium
 acidophilum 226...227, 243, 247
 brevis 230, 238, 243
 bulgaricum 226...227, 237, 243, 247
 casei 238, 245, 247
 helveticum 113, 227, 247, 259
 lactis 112, 259
 plantarum 227, 229, 238, 247
Lactococcus
 cremoris 113, 226, 247, 259...260
 diacetylactis 113, 226, 247, 259...260
 lactis 54, 110, 112...113, 226, 247, 254, 258

Leuconostoc 238, 243...244
 cremoris 226, 238, 260
 dextranicum 226, 238, 247
 mesenteroides 226, 244

M

Micrococcus 53, 112, 258
 albidus 258
 albocereus 258
 aureus 258
Mucor 53, 246, 258
 michei 120
 mucedo 258
 pusillus 120

P

Penicillium 53, 112...113, 143...144, 258
 album 113
 candidum 113
 chrysogenum 258
 roqueforti 113, 258
Propionibacterium 112, 233, 238
 freudenreichii 233, 259
 schermanii 54, 112, 259
Proteus vulgaris 53, 145, 246
Pseudomonas 53, 109, 112...113, 118, 135, 179, 193, 258
 fluorescens 42, 246, 258
 fragii 258

R

Rhizopus nigricans 53, 112, 258
Rhodotorula 53

S

Saccharomyces 53...54, 231
 fragilis 115
 lactis 246, 258
 ribis 246, 258
Salmonella 42, 53, 109, 135, 145
Serratia 53, 258
 marcescens 258
Shigella 53, 109

Staphylococcus 28, 53, 135, 178

 aureus 28, 145
 epidermidis 28

Streptococcus

 agalactiae 28
 dysagalactiae 28
 thermophilus 54, 112, 115, 225, 238, 243, 247, 258

T

Torulopsis 53...54, 113, 231
 candida 258

V

Vibrio cholerae 88

Z

Zygosaccharomyces 231

Учебное издание

Горбатова Ксения Константиновна

ХИМИЯ И ФИЗИКА МОЛОКА

Учебник для вузов

Редактор *Дудина Е. И.*

Технический редактор *Игнашов Д. А.*

Корректор *Рубинов А. З.*

Лицензия ИД № 06311 от 19.11.01. Подписано в печать 17.06.03.

Формат 60×88 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,6.

Тираж 5000 экз. (2-й завод 1001–2000). Заказ № 357.

ЗАО ГИОРД. 192148, Санкт-Петербург, а/я 8. Тел. (812) 327-92-20

Отпечатано в типографии ООО "ИПФ "НИКА"

194044, Санкт-Петербург, ул. Гельсингфорсская, д. 4/1

Тел. (812) 248-86-02. E-mail: ipfnika@rol.ru



Автор учебника — профессор кафедры органической, физической и биологической химии СПбГУНиПТ Ксения Константиновна Горбатова — ведущий специалист в области химии и физики молока.

В книге представлены новейшие разработки, раскрывающие химический состав, характеристику составных частей молока, вопросы их биосинтеза, пищевой и биологической ценности, а также безопасность употребления молока и молочных продуктов при питании детского и взрослого населения страны.

Особый интерес представляют разделы, посвященные химическим, физическим, органолептическим и технологическим свойствам молока, физико-химическим и биохимическим изменениям молока при его хранении, технологической обработке и переработке в молочные продукты.

Книга предназначена для студентов вузов, а также для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся по молочному делу.

ISBN 5-901065-55-7



9 785901 065556